JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON

O. WALLACH, C. GRAEBE, TH. ZINCKE, R. WILLSTÄTTER UND H. WIELAND.

UNIVERSITY OF GENERAL LIBRARY 1819

BAND 443.

MIT 15 FIGUREN UND 1 TAFEL.

1925

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H. LEIPZIG u. BERLIN

Printed in Germany

Digitized by Google

QD
1
.L7
090444
v.443
1925

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright by Verlag Chemie, G. m. b. H., Leipzig-Berlin 1925.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

Inhalt des 443. Bandes.

	Seite
Kuhn, Richard, Der Wirkungsmechanismus der Amylasen; ein Beitrag zum Konfigurationsproblem der Stärke. Mit 10 Figuren im Text	1
Weltzien, Wilhelm, und Rudolf Singer, Über die Acetolyse der Cellulose (I). (XIII. Mitteilung über Cellulose von Kurt Hess.) Mit 1 Tafel und 5 Figuren im Text	71
Fischer, H., und C. Nenitzescu, Einwirkung von Formaldehyd und von substituierten Alkoholen auf Pyrrolderivate und eine neue Synthese der Kryptopyrrolcarbonsäure	113
Wieland, Heinrich, und Erich Krause, Studien in der Fluorenreihe	129
Söderbäck, E., Über die Einwirkung von freiem Rhodan auf ungesättigte Verbindungen	142
Ziegler, K., K. Richter und B. Schnell, Über echte Derivate des Diphenyl-styryl-methans. 6. Mitteilung über mehrfach aryl-substituierte Vinylcarbinole und ihre Derivate	161
v. Auwers, K., und R. Kraul, Über Spektrochemie und Struktur mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe	181
Bamberger, Eug., Studien über Arylazide. (Fünfte Mitteilung).	192
Friedländer †, P., Über indigoide Farbstoffe der Naphthalinreihe	211
Bergmann, Max, Über Pseudo-glucal und Dihydro-pseudoglucal. 10. Mitteilung über die ungesättigten Reduktionsprodukte der Zuckerarten	223
Diels, Otto, Jacob Hansen Blom und Werner Koll, Über das aus Cyclopentadien und Azoester entstehende Endomethylen-piperidazin und seine Überführung in 1,3-Diamino-cyclopentan	242
Diels, Otto, und Werner Koll, Über Cuprohalogenid-Molekülverbindungen der Azokörper	262
Mumm, Otto, Über Pyridon-methide	272
v. Auwers, K., Über die vermeintlichen dimeren Anile alkylierter Glutarsäuren	310

Digitized by Google

Alphabetisches Autorenregister.

Auwers, K. v. 310.
Auwers, K. v. und R. Kraul 181.
Bamberger, E. 192.
Bergmann, M. 223.
Blom, J. H. siehe O. Diels.
Diels, O., J. H. Blom und W. Koll 242.
Diels, O. und W. Koll 262.
Fischer, H. und C. Nenitzescu 113.
Friedländer †, P. 211.
Koll, W. siehe O. Diels.
Kraul, R. siehe K. v. Auwers.
Krause, E. siehe H. Wieland.
Kuhn, R. 1.
Mumm, O. 272.
Nenitzescu, C. siehe H. Fischer.
Richter, K. siehe K. Ziegler.
Schnell, B. siehe K. Ziegler.
Singer, R. siehe W. Weltzien.
Söderbäck, E. 142.
Weltzien, W. und R. Singer 71.
Wieland, H. und E. Krause 129.
Ziegler, K., K. Richter und B. Schnell 161.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE.

443. Band.

Der Wirkungsmechanismus der Amylasen; ein Beitrag zum Konfigurationsproblem der Stärke;

von *Richard Kuhn.*

[Mitt. aus dem Chem. Labor. d. Bayer. Akad. d. Wissenschaften in München.]

Mit 10 Figuren im Text.

(Der Redaktion zugegangen am 13. Januar 1925.)

Inhaltsübersicht.

A. Theoretischer Teil.

Seite

I. Geschichtliche Einleitung 2
II. „Grenzabbau" und diastatische Nachwirkung 5
III. Stereochemie der Amylasen und der Stärke.
1. Die Mutarotation der enzymatisch gebildeten Maltose; die Affinitäten der Amylasen zu α- und β-Zuckern 10
2. Nicht-furoide Traubenzuckerreste als Bausteine der Amylose, des Amylopektins und Glykogens 15
3. Über die Natur der Polyamylosen und Hexosane 20
4. Bemerkungen über Polymerisation und Aggregation 25

B. Experimenteller Teil.

I. Aciditätsoptima für die Hydrolyse von Amylose durch Malz-, Pankreas- und Takadiastase 27
II. Diastatische Nachwirkungen.
1. Grenzabbau der Amylose durch Malz- und Pankreasenzym . 31
2. Verhalten des Malz- und Pankreas-Grenzdextrins gegen verschiedene Amylasen 36
3. Zur Verzuckerung der Hexosane 42
III. Optische Verfolgung des raschen Stärkeabbaues.
1. Zur Methodik 44
2. Verlauf der Mutarotation
A. Malzamylase 47
B. Pankreasamylase 51
C. Takadiastase 59

Digitized by Google

IV. Hemmung der Amylasen durch stereoisomere Zuckerarten.
1. Malzamylasen 63
2. Pankreasamylase 68
3. Takadiastase 69

A. Theoretischer Teil.

I. Geschichtliche Einleitung.

Seit den grundlegenden Untersuchungen von A. Payen und J. Persoz[1]) ist es das Ziel zahlreicher Forscher gewesen, die *Verknüpfungsart der Traubenzuckermoleküle*, aus denen die Kohlehydrate der Stärke aufgebaut sind, durch Untersuchung der beim diastatischen Abbau auftretenden Dextrine und Zucker zu ergründen.

Unbestritten ist bis auf den heutigen Tag nur die von N. Th. de Saussure[2]) und von A. P. Dubrunfaut[3]) beobachtete Bildung des Malzzuckers geblieben, nachdem C. O'Sullivan[4]) die Eigenschaften dieses Disaccharids genauer kennen gelehrt hatte. C. O'Sullivan hat auch in Übereinstimmung mit A. P. Dubrunfaut, aber in Widerspruch mit vielen anderen Angaben[5]), den *quantitativen Übergang der Stärke in Maltose* unter der Einwirkung von Malzauszügen beschrieben, eine Beobachtung, die bald darauf von J. Effront[6]) und insbesondere von L. Maquenne[7]) bestätigt wurde. Die angeführte Forschungsrichtung ist durch die Festlegung der Struktur des Malzzuckers, die man W. N. Haworth und G. C. Leitch[8]) verdankt, zu einem gewissen Abschluß gebracht worden.

Von den verwickelten und widersprechenden Vorstellungen, zu denen die mühevollen Experimentaluntersuchungen über Dextrine[9]) in bezug auf die *Verknüpfungsart der Malzzuckerreste* geführt haben, wendet man sich heute vielfach ab, um in der Stärke wie in der Cellulose Polymerisations- bzw. Aggregationsprodukte[10]) einfach gebauter, niedrig molekularer, anhydrisierter Kohlehydrate zu erblicken. Diese Auffassung ist wesentlich

---

[1]) A. ch. [2] **53**, 73 (1833); Schweigg. Journ. **69**, 112 (1833); A. **12**, 295 (1834); Pogg. Ann. **32**, 174 (1834); A. Payen, C. r. **5**, 115 (1837).

[2]) A. ch. [2] **11**, 379 (1814). [3]) A. ch. [3] **21**, 178 (1847).

[4]) Soc. **25**, 579 (1872).

[5]) Siehe z. B. J. Musculus u. D. Gruber, Bl. [2] **30**, 54 (1878); H. T. Brown u. G. H. Morris, A. **231**, 72 (1885) und zwar S. 132. Auch eine spätere Arbeit von C. O'Sullivan, Bl. [2] **32**, 493 (1879) hat zu diesem Ergebnis geführt.

[6]) Mon. sci. [4] **7**, 266 (1893); C. r. **120**, 1281 (1895); Die Diastasen und ihre Rolle in der Praxis, I. Bd., deutsch von M. Bücheler, F. Deuticke, Leipzig und Wien 1900, S. 173.

[7]) Bl. [3] **35**, I—XV (1906). [8]) Soc. **115**, 809 (1919).

[9]) Sammelarbeit von E. Mohr, Ws. f. Brauerei 1908, N. 41.

[10]) Vgl. insbesondere K. Hess, W. Weltzien u. E. Messmer, A. **435**, 1 (1923/24) und zwar S. 103ff.; H. Pringsheim, Naturw. **12**, 360 (1924).

Digitized by Google

gestützt worden durch H. Pringsheims[1]) Untersuchungen über die Polyamylosen, welche durch den von F. Schardinger[2]) entdeckten Bacillus macerans aus der Stärkesubstanz gebildet werden.

Die unter Ausschluß enzymatischer Reagenzien angestellten Abbauversuche waren lange Zeit auf die *Säurehydrolyse* der Stärke beschränkt und haben neben der vollständigen Umwandlung in Traubenzucker das Auftreten von Dextrinen und Maltose[3]) bei Unterbrechung der Hydrolyse ergeben.

Neue Wege sind erst vor wenig Jahren von P. Karrer[4]) durch Anwendung von *Acetylbromid* in der Kälte und von J. C. Irvine[5]) durch *Hydrolyse von Methylierungsprodukten* beschritten worden. Karrers Versuch liefert Heptacetyl-brom-maltose in derselben Ausbeute, die aus reiner Maltose unter denselben Bedingungen erhalten wird. Glucose oder gar Cellobiose wird unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen[6]) nicht abgespalten. Man hat hierin eine wichtige Bestätigung des auf enzymatischem Wege gewonnenen Ergebnisses zu erblicken, wenn man auch dem angeführten Versuch kaum größeren Wert wird beimessen können als der diastatischen Verzuckerung, durch die sich 98 Proc. d. Th. an krystallisierter Maltose erhalten lassen.[7]) Der Einwand Karrers, daß die Enzyme nicht nur abbauen, sondern auch synthetisieren können, entbehrt im Falle der Amylasen experimenteller Stützen.[8]) Unter den üblichen Versuchsbedingungen kann eine solche Wirkung weder mit Rücksicht auf die Lage des Gleichgewichts noch mit Rücksicht auf die Geschwindigkeit, mit der diese Reaktion vor sich gehen müßte, erwartet werden. Wenn trotzdem weiter unten die Möglichkeit synthetischer Vorgänge während der Amylolyse erörtert wird, so handelt es sich dabei nur um Reaktionen, die zwar durch die Fermentwirkung *ausgelöst*, nicht aber durch das Ferment *katalysiert* werden, mit denen also auch bei Anwendung anderer Reagenzien zu rechnen ist.

Die von P. Karrer[9]) aufgestellte Formel, derzufolge Stärke polymeres Maltoseanhydrid und zwar polymere Diamylose mit zwei ⟨1,4⟩-oxydischen Sauerstoffbrücken ist, gestattet eine Reihe von Beobachtungen über die

---

[1]) H. Pringsheim und Mitarbeiter, B. 45 ff.

[2]) Wiener klin. Ws. 1904, Nr. 8; Cbl. Bakt. [2] 14, 772 (1905); 19, 161 (1907); 22, 98 (1909); 29, 188 (1911).

[3]) A. Fernbach und M. Schoen, Bl. [4] 11, 303 (1912).

[4]) P. Karrer u. C. Nägeli, Helv. 4, 263 (1921); P. Karrer, Z. Ang. 35, 85 (1922).

[5]) Adv. of Sciences 1922, 17; Chemical Reviews I, 41 (1924) und zwar S. 57 ff.

[6]) Mit einem bromwasserstoffreicheren Reagens erhielten M. Bergmann u. F. Beck [B. 54, 1574 (1921)] 80 Proc. d. Th. Acetobromglucose.

[7]) Beim Abbau mit Acetylbromid wurden maximal etwa 40 Proc. d. Th. an Heptacetyl-brom-maltose erhalten.

[8]) A. Wohl u. E. Glimm, Bio. Z. 27, 349 (1910) und zwar S. 353 f.

[9]) A. a. O.

Digitized by Google

Bildung trisaccharidartiger Körper, wie sie von H. Pringsheim und seinen Mitarbeitern aufgefunden wurden, nicht zu erklären. Diese Körper, nämlich das zuerst von H. Pringsheim und F. Eissler[1]) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid + konz. Schwefelsäure erhaltene Acetat eines Trisaccharids und die neuerdings nach dem Verfahren von A. und J. Pictet[2]) gewonnene Amylotriose[3]) sollen nach Pringsheim ausschließlich aus dem Amylopektin bzw. aus Glykogen entstehen. Dasselbe gilt für das Trihexosan, das A. Pictet und R. Jahn[4]) beim Erhitzen von Stärke mit Glycerin auf über 200° erhalten haben. Bei Anwendung von Amylose erhielten H. Pringsheim und K. Wolfsohn[5]) an Stelle des Trihexosans das Anhydrid eines Disaccharids, das Dihexosan benannt wurde. Auch bei den anderen zuletzt angeführten Reaktionen lieferte die Amylose Derivate von Disacchariden.[6])

Die Annahme, daß die Stärke bzw. ein Teil derselben ein polymeres Anhydrid eines Trisaccharids sei[7]), steht jedoch zur quantitativen Überführbarkeit der Stärke in Maltose in Widerspruch und sie läßt die Tatsache unberücksichtigt, daß unter geeigneten Bedingungen weder beim Abbau mit Malzamylase noch mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure Glucose auftritt. Aus letzterem Grunde läßt sich J. C. Irvines Befund nicht im Sinne von H. Pringsheim[8]) mit einer diastatischen Verzuckerungsgrenze von 75 Proc. in Einklang bringen, bei der das Auftreten von 75 Proc. Maltose als solcher erwiesen ist.

Die Auffindung der 2,3,6-Trimethylglucose unter den Spaltprodukten hochmethylierter Stärke führt P. Karrer[9]) auf tiefgreifende Veränderungen, auf methylierende Spaltung des Kohlehydrats während der andauernden Methylierung in der Hitze zurück, da noch nie beim Abbau der Stärke Cellobiose nachgewiesen werden konnte.[10]) Es wäre aber denkbar, daß nicht dieses überaus beständige Disaccharid, sondern eine andere 4- oder 5-Glucosido-glucose vorliegt.

Weder die Formel von P. Karrer, noch diejenigen von J. C. Irvine tragen der durch die Untersuchungen von M. Samec[11]) und von H. Prings-

---

[1]) B. 46, 2959 (1913).

[2]) Helv. 6, 617 (1923).

[3]) H. Pringsheim, B. 57, 1581 (1924).

[4]) Helv. 5, 640 (1922).

[5]) B. 57, 887 (1924).

[6]) H. Pringsheim u. J. Leibowitz, B. 57, 884 (1924); H. Pringsheim, B. 57, 1581 (1924).

[7]) Diese Auffassung hat J. C. Irvine a. a. O. durch vier verschiedene Strukturformeln veranschaulicht. Sie stützt sich auf die Untersuchung der Abbauprodukte methylierter Stärke mit einem Methoxylgehalt von 36,4 bis 37,0 Proc.

[8]) Die Polysaccharide, 2. Aufl., Berlin 1923, S. 212.

[9]) Helv. 6, 402 (1923) und zwar S. 404.

[10]) Vgl. H. v. Euler, Chemie der Enzyme, 2. Aufl., II. Teil, 1. Abschn., J. F. Bergmann, München u. Wiesbaden 1922, S. 270.

[11]) Vgl. insbesondere M. Samec und A. Mayer, Koll. Beih. 13, 272 (1921).

Digitized by Google

heim[1]) überaus wahrscheinlich gemachten chemischen Verschiedenheit der Kohlehydrate, aus denen sich die Inhalts- und Hüllsubstanz der Stärkekörner, die Amylose und das Amylopektin, aufbauen, Rechnung. Auch H. Lüers nnd W. Wasmund[2]) verfechten die chemische Einheitlichkeit der Stärkesubstanz und führen die Verschiedenheit von Amylose und Amylopektin auf Unterschiede des Kondensationsgrades bzw. der Kolloidnatur zurück.

Der erste Teil der vorliegenden Mitteilung behandelt die Verzuckerungsgrenze der Stärke, die durch Malzamylase erreicht werden kann, und das Wesen der diastatischen Nachwirkung. Der zweite Teil knüpft an Beobachtungen an, die H. T. Brown mit J. Heron und G. H. Morris bei der Hydrolyse von Stärkekleister durch Malzauszüge vor 46 bzw. 40 Jahren gemacht hat. Durch vergleichende reaktionskinetische Messungen wird die *Verschiedenheit der pflanzlichen und tierischen Amylasen in bezug auf die stereochemische Spezifität ihrer Affinitäten und Wirkungen* erwiesen. Gegen die Vorstellungen, die man sich vom Aufbau des Polysaccharids gebildet hat, ergeben sich aus diesen Beobachtungen neue Einwände. Es wird eine auf die neuen Beobachtungen gestützte Hypothese über die Konfiguration der Stärke-Kohlehydrate und des Glykogens geäußert, die künftiger Forschung die Klärung der heute bestehenden Widersprüche ermöglichen dürfte.

II. Grenzabbau und diastatische Nachwirkung.

Die in der Einleitung mitgeteilten Angaben über die quantitative Überführung der Stärke in Maltose durch Malzauszüge sind von vielen Seiten, in jüngster Zeit namentlich von H. Pringsheim[3]) bezweifelt worden. Nach den Untersuchungen von H. v. Euler und O. Svanberg[4]) sowie von H. Lüers und W. Wasmund[5]) schreitet nämlich die Reaktion auch bei optimaler Acidität nur mit außerordentlich geringer Geschwindigkeit weiter, wenn etwa $^3/_4$ der theoretischen Maltosemenge gebildet sind. A. Wohl und E. Glimm[6]) haben die bereits

[1]) Die Polysaccharide, S. 210ff.; H. Pringsheim u. K. Wolfsohn, B. 57, 887 (1924) und zwar S. 888.

[2]) Fermf. 5, 169 (1921/22) und zwar S. 177.

[3]) Die Polysaccharide, 2. Aufl., S. 147.

[4]) H. 112, 193 (1920/21) und zwar S. 205ff.

[5]) Fermf. 5, 169 (1921/22) und zwar S. 189ff.

[6]) Bio. Z. 27, 349 (1910) und zwar S. 351f. und S. 358.

Digitized by Google

von A. Payen[1]) geäußerte Ansicht, daß diese Erscheinung dem reaktionshemmenden Einfluß des gebildeten Zuckers zuzuschreiben sei, durch quantitative Versuche zu stützen versucht, nachdem S. Lea[2]) und L. Lindet[3]) gezeigt hatten, daß die Beseitigung des Malzzuckers durch Vergärung, Dialyse oder Osazonbildung der Amylase die Verzuckerung der noch vorhandenen Dextrine ermöglicht. Diese Theorie der diastatischen Nachwirkung, der sich R. Willstätter, E. Waldschmidt-Leitz und A. R. F. Hesse[4]) angeschlossen haben, erscheint für das Verständnis des praktischen Brennereibetriebes unerläßlich. Sie bedarf jedoch in zweifacher Hinsicht der Ergänzung.

Im experimentellen Teil wird die Wirkung der Malzamylase auf Kartoffelstärke und auf das nach Verzuckerung von $^3/_4$ der Stärke gebildete Dextrin hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von der Acidität und der Konzentration des Substrates verglichen. Es zeigt sich dabei, daß die Aktivitäts-p_H-Kurven von der Natur des Substrates nicht merklich abhängen, daß aber *die Affinität der Amylase zu den bei fortschreitendem Abbau entstehenden Dextrinen immer geringer* wird. Während eine bestimmte Fermentmenge in Lösungen von steigender Stärkekonzentration innerhalb weiter Grenzen in gleichen Zeiten gleiche Zuckermengen bildet, steigen diese bei Einwirkung der Amylase auf eine Lösung des „Restkörpers" mit Erhöhung der Konzentration derselben regelmäßig an. Aus diesem Grunde ist es nicht möglich, Messungen, die sich auf die Maltosehemmung zu Beginn der Stärkehydrolyse beziehen, für die Berechnung des Grenzabbaues auszuwerten, wie es bei A. Wohl und E. Glimm[5]) geschieht.

Für die Lage der Verzuckerungsgrenze erweist sich ferner die Gegenwart eines oder mehrerer Inhaltsstoffe des Malzes als entscheidend[6]), die entweder nur langsamer als die Amylase in Lösung gehen oder erst während der Maceration der gekeimten

---

[1]) C. r. **53**, 127 (1861). [2]) Poc. Roy. Soc. **47**, 192 (1890).
[3]) C. r. **108**, 453 (1889).
[4]) H. **126**, 143 (1922/23) und zwar S. 152.
[5]) A. a. O.
[6]) Siehe die inzwischen erschienenen Untersuchungen von H. Pringsheim u. K. Schmalz, Bio. Z. **142**, 108 (1923); H. Pringsheim u. Beiser, Bio. Z. **148**, 336 (1924).

Digitized by Google

Gerste gebildet werden. Auf den Übergang dieser Stoffe in die Amylaselösungen ist die von L. Maquenne[1]) beobachtete „*auto excitation*" der Malzauszüge zurückzuführen. Die gleichzeitig erfolgende Säurebildung ist zwar für die *Anfangs*geschwindigkeit der Stärkeverzuckerung allein ausschlaggebend, aber für die quantitative Maltosebildung ohne Belang. Die „Selbstaktivierung" dürfte daher auf eine *Erhöhung der Affinität* der Diastase *zu den niedrigmolekularen Dextrinen* zurückzuführen sein. Die vielleicht gleichzeitig erfolgende Erhöhung der Affinität zur Stärke hat offenbar darum keinen merklichen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, weil die Amylase unter den üblichen Versuchsbedingungen vom Standpunkte der Zwischenreaktionskatalyse aus ohnedies vollkommen an die Stärke gebunden ist.[2])

C. J. Lintner und M. Kirschner[3]) haben vor 2 Jahren völlige Wirkungslosigkeit eines Präparats von Malzdiastase auf ein durch dasselbe Enzym aus Kartoffelstärke gewonnenes „Grenzdextrin" (Achroodextrin II von C. J. Lintner und G. Düll[4])) beobachtet. Bei gleichzeitigem Zusatz von Hefe, die für sich das Dextrin unangegriffen ließ, konnten sie dagegen vollständige Vergärung erzielen.

Der erstere Befund wird so zu deuten sein, daß die Affinität der Amylase zum betreffenden Kohlehydrat einen gewissen für den Eintritt der Hydrolyse scheinbar erforderlichen Mindestbetrag nicht erreichte. Für katalytische Hydrierungen mit Platinmohr geht z. B. aus einer Untersuchung von R. Willstätter und D. Hatt[5]) hervor, daß ein Katalysator, der zunächst auf zwei Stoffe A und B[6]) Wasserstoff zu übertragen vermag, nach gewissen Veränderungen nur noch A hydrieren kann, während er gegenüber B vollkommen wirkungslos geworden ist.[7]) Die Erscheinung, daß eine Fermentlösung, die ursprünglich den Umsatz von zwei Stoffen katalysiert, nach

---

[1]) Bl. [3] **35**, I (1906) und zwar S. X; vgl. dagegen C. r. **176**, 804; zit. nach C. **1923** III, 1515f.

[2]) Vgl. hierzu auch H. Lüers u. W. Wasmund, a. a. O. und zwar S. 215ff.

[3]) Z. Ang. **36**, 119 (1922/23). [4]) Z. ges. Brauw. **1894**, 339.

[5]) B. **45**, 1471 (1912). [6]) A = Limonen, B = Benzol.

[7]) Siehe auch G. Vavon und A. Husson, C. r. **175**, 277 (1921).

Digitized by Google

dem Erhitzen oder anderen Veränderungen nur noch eine der beiden Wirkungen aufweist, kann somit ohne nähere Prüfung nicht als sicherer Beweis für das Vorhandensein von zwei Fermenten mit verschiedener Stabilität (z. B. Amylase und Dextrinase) gelten.

Um aus Amylose über 96 Proc. d. Th. an krystallisierter Maltose zu gewinnen, genügt es meist Darrmalz 4—6 Stunden mit Toluolwasser zu schütteln und den erhaltenen Auszug nach der Dialyse bei p_H 4—5 auf das Polysaccharid wirken zu lassen. Die gewöhnlich untersuchten „Grenzdextrine", die nach K. Sjöberg[1]) und H. Pringsheim[2]) mit Trihexosan identisch sind, scheinen demnach, wie schon L. Maquenne hervorgehoben hat, aus dem Amylopektin zu stammen. In einzelnen Fällen, namentlich bei der Hydrolyse mit Auszügen aus ungekeimter Gerste[3]), bleibt aber auch die Umwandlung der Amylose in Maltose unvollständig und es läßt sich ein mit dem Dihexosan wahrscheinlich identisches Produkt als Restkörper isolieren.[1]) Die widersprechenden Angaben der Literatur über die durch Malz erreichbare Verzuckerung der Stärke finden somit ihre Erklärung in der qualitativ verschiedenen Beschaffenheit der Malzauszüge. Die Eignung des Malzes für Brennereizwecke läßt sich durch Bestimmung seines Diastasegehaltes allein nicht erschöpfend beurteilen. Man sollte durch Ermittlung der jeweiligen Verzuckerungsgrenze auch dem wechselnden Gehalt und den Löslichkeitsbedingungen der darin enthaltenen Aktivatoren sowie der Affinität der Amylasen Rechnung tragen und prüfen, ob diese Eigenschaften etwa zum Stickstoffgehalt, nach dem der Brenner die Gerste bewertet[4]), in Beziehung stehen.

Daß für die Hydrolyse der „Restkörper" geeignete Aktivatoren auch aus Hefe isoliert werden können, haben H. Pringsheim und W. Fuchs[5]) in einer Abhandlung „Über ein Komplement der Amylasen" sehr wahrscheinlich gemacht. Das Ergebnis dieser Untersuchung, bei der dem Maltasegehalt der

[1]) B. 57, 1251 (1924).

[2]) B. 57, 1581 (1924); H. Pringsheim u. Beiser, Bio. Zs. 148, 336 (1924).

[3]) K. Sjöberg, H. 131, 116 (1923).

[4]) M. Delbrück in M. Maerckers Handbuch d. Spiritusindustrie, 9. Aufl., P. Parey, Berlin 1908, IV. Abschn. S. 278ff.

[5]) B. 56, 1762 (1923).

Digitized by Google

Hefeauszüge nicht Rechnung getragen wurde, hat O. Holmbergh[1]) in Zweifel gezogen.[2]) Er konnte eine Verschiebung der Verzuckerungsgrenze nur dann beobachten, wenn in den Hefeauszügen Maltase nachweisbar war. Sei es, daß einzelne Malzamylasen der Aktivierung nicht zugänglich sind, sei es, daß gewisse Hefen des Aktivators entbehren: im experimentellen Teil wird gezeigt, daß vollkommen maltasefreie Auszüge aus Löwenbräuhefe und aus Hefe XII solche Amylasen, die ohne Zusatz nur zu 75—80 Proc. des theoretischen Reduktionsvermögens führen, zur quantitativen Umwandlung von Stärke in Maltose befähigen.

Pringsheim und Fuchs haben die Ansicht geäußert, daß sich auf Grund ihrer Feststellungen erst jetzt eine geeignete „Theorie der Nachverzuckerung" ergibt. Es bleibt aber noch zu untersuchen, ob die Diastase im Brennereibetrieb mit dem von der *lebenden* Hefezelle festgehaltenen Komplement in dem für die vollständige Verzuckerung erforderlichen Ausmaß zusammentreten kann, wie man auf Grund der Erfahrungen von Lintner und Kirschner zu schließen geneigt sein könnte, oder ob den aus dem Malz stammenden Aktivatoren, deren Übertritt in die Maische nichts entgegensteht, eine wichtigere Rolle zufällt.

Die vorliegenden Beobachtungen führen zu dem Ergebnis, daß für die diastatische Nachwirkung mindestens drei Umstände von Bedeutung sind: Die *Vergärung des Malzzuckers*[3]) und die Gegenwart *amylase-aktivierender Stoffe*, die einerseits *aus dem Malze*, anderseits *aus der Hefe* stammen können. Die Frage, in welchem Ausmaße sich diese einzelnen Faktoren bei der

---

[1]) H. **134**, 68 (1923/24) und zwar S. 92 ff.

[2]) Siehe auch L. Maquenne, C. r. **176**, 804; zit. nach C. **1923**, III, 1515 f.

[3]) K. Sjöberg [B. **57**, 1251 (1924) und zwar S. 1254] macht mit Recht darauf aufmerksam, daß die von einigen Autoren gemachte Beobachtung, daß die gesamte Stärkemenge in Zucker übergeführt wird, wenn man die Maltose durch Dialyse fortschafft, durch die geringe Molekulargröße der Hexosane erklärt werden kann. Beweisend für die Wichtigkeit der Maltosefortschaffung ist der im experimentellen Teil beschriebene Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten vor und nach der Vergärung, bei dem auf die Beseitigung bzw. Zerstörung etwa aus der Hefe stammender Aktivatoren besonders geachtet wurde.

Digitized by Google

technischen Spiritusgewinnung gegenseitig ergänzen, ist noch unbeantwortet.

III. Stereochemie der Amylasen und der Stärke.

1. Die Mutarotation der enzymatisch gebildeten Maltose; die Affinitäten der Amylasen zu α- und β-Zuckern.

Bei der Verzuckerung von Stärkekleister durch Malzauszüge *bei erhöhter Temperatur* besteht nach H. T. Brown urd J. Heron[1]) völlige Übereinstimmung zwischen den aus der Abnahme des optischen Drehungsvermögens und den aus der Zunahme des Reduktionsvermögens berechneten Spaltungsgraden Es ist für die folgenden Überlegungen belanglos, daß Brown und Heron bei ihrer Berechnung die willkürliche und auf Grund unserer heutigen Erfahrungen offenbar unzutreffende Voraussetzung machen, daß in den Verzuckerungsgemischen neben Stärke und Maltose ein nicht reduzierendes Dextrin von $[\alpha]_j = +216^0$ enthalten sei. Wesentlich ist vielmehr, daß die genannte Übereinstimmung nach H. T. Brown und G. H. Morris[2]) verloren geht, wenn die enzymatische Hydrolyse *in der Kälte rasch* vor sich geht. Unter diesen Bedingungen fällt das Drehungsvermögen bedeutend rascher als es dem Anstieg des Reduktionsvermögens entspricht: Die $[\alpha]_D$-Werte unterschreiten sogar den erst nach mehrstündigem Stehen erreichten Endwert beträchtlich. Dieselbe Erscheinung haben kürzlich auch H. v. Euler und K. Helleberg[3]) beschrieben, denen die gründliche, nunmehr 30 Jahre alte Beobachtung der englischen Forscher unbekannt geblieben zu sein scheint.

Die Angaben von H. T. Brown und seinen Mitarbeitern erfahren im experimentellen Teil durch Versuche mit löslicher Stärke und Amylose bei Anwendung gereinigter, maltasefreier *Amylaselösungen aus Grün- und Darrmsalz* bei optimaler Acidität $[H^+] = 0{,}5—1{,}0.10^{-5}$ eine vollinhaltliche Bestätigung und nach der quantitativen Seite hin eine Erweiterung. Berechnet man aus dem in wenigen Minuten erreichten endgültigen Reduktionswert den Gehalt an Maltose und extrapoliert man den an-

---

[1]) Soc. 35, 596 (1879); H. T. Brown u. G. H. Morris, Soc. 47, 527 (1885).

[2]) Soc. 67, 809 (1895). [3]) H. 139, 24 (1924).

Digitized by Google

steigenden Ast der Zeit–Drehungskurve für Versuchsbeginn, so stimmt der Betrag der gesamten extrapolierten Drehungszunahme und die Geschwindigkeit, mit der sie erfolgt, mit den für die Mutarotation einer gleich konzentrierten Lösung von krystallisiertem Malzzucker bei derselben Temperatur und Wasserstoffionenkonzentration ermittelten Werten überein: *Durch die Amylase des Malzes wird aus der Stärke die Gesamtmenge der Maltose als β-Modifikation* ($[\alpha]_D^{20} = +112^0$) *in Freiheit gesetzt.*

Die Annahme, daß diese Form des Disaccharids im Molekül der Amylose und des Amylopektins auch wirklich präformiert ist, *scheint* nun durch die folgende Beobachtung eine Bestätigung zu erfahren.

Nach R. Kuhn[1]) wird die Wirksamkeit gewisser Glucosidasen nur durch diejenige Form des Traubenzuckers gehemmt, auf deren Derivate das Spaltvermögen des betreffenden Enzyms gerichtet ist: Die Hydrolyse des Salicins und Helicins durch Emulsin wurde z. B. nur durch β-, nicht aber durch α-Glucose, die des Rohrzuckers durch Takasaccharase nur durch α-Glucose verzögert. Die Malzhydrolyse von Lintner-Stärke und von Amylose wird nun durch äquimolare Zusätze von frisch gelöster (β-) und von Gleichgewichts-(α,β)-Maltose in ungleichem Maße verlangsamt. Bei Anwendung eines dialysierten Auszugs aus Grünmalz der Löwenbrauerei erwies sich z. B. die β-Modifikation $1^1/_2$ mal wirksamer. Dies gestattet im Verein mit der von C. S. Hudson und E. Yanovsky[2]) angegebenen Zusammensetzung der Gleichgewichtslösungen (36 Proc. α- und 64 Proc. β-Maltose) den Schluß, daß im Gegensatz zur niedrigdrehenden Form des Malzzuckers die leider noch unbekannte hochdrehende α-Modifikation kaum imstande sein dürfte, die Wirksamkeit der Malzamylase zu schwächen. In Übereinstimmung damit vermochte im vorliegenden Fall von den stereoisomeren Formen des Traubenzuckers nur die β-Glucose zu hemmen.

Die *sterische Anpassung der Malzamylase an die β-Zucker* trifft jedoch nicht allgemein zu. Amylaselösungen anderer Herkunft ergaben, sowohl wenn die Analysen jodometrisch nach R. Willstätter und G. Schudel[3]) ausgeführt wurden,

---

[1]) H. 127, 234 (1923); 129, 57 (1923).
[2]) Am. Soc. 39, 1013 (1917). [3]) B. 51, 780 (1918).

Digitized by Google

als auch bei Bestimmung der Cu-Werte nach G. Bertrand[1]) geringere Unterschiede des Hemmungsvermögens zwischen β- und α,β-Maltose, die auf eine meßbare Affinität der betreffenden Amylasen auch zur α-Form des Disaccharids deuten. In Übereinstimmung damit übertraf die durch β-Glucose bewirkte Reaktionsverzögerung die durch α-Glucose bewirkte nur wenig. Mit einer aus Münchner Darrmalz gewonnenen Amylaselösung konnte ein Unterschied zwischen α- und β-Hemmung überhaupt nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Es liegt hier offenbar eine jener noch unaufgeklärten Variationen der stereochemischen Spezifität qualitativ gleichartig wirkender Fermente nahe verwandten Ursprungs vor, wie sie für Hefesaccharasen auf Grund der Untersuchungen von R. Kuhn[2]) und eigener ergänzender Befunde zuerst von H. v. Euler und K. Josephson[3]) angenommen wurde. Die ausschließliche primäre Bildung von β-Maltose aus Stärke ist, soweit die Erfahrungen reichen, von diesen Variationen unabhängig.

Die eben beschriebenen Erscheinungen der Mutarotation und die stereochemische Spezifität der Hemmungserscheinungen legen im Verein mit der quantitativen Überführbarkeit der Amylose in Maltose durch gereinigte Emulsinpräparate[4]) die Möglichkeit nahe, daß in den Kohlehydraten der Stärke α- und β-Bindungen zwischen den Glucoseresten in regelmäßiger Weise aufeinander folgen.[5]) Die teilweise β-glucosidische Natur wird ferner wahrscheinlich durch die von A. Pictet und J. Sarasin[6]) beobachtete Bildung von Lävoglucosan bei der trockenen Destillation der Stärke, eine Reaktion, zu der nach P. Karrer[7]) nur die β-, nicht aber die α-Glucose befähigt ist. Trotzdem kann, wie weiter unten gezeigt wird, das Vorliegen gewöhnlicher 1,4-oxydischer β-Glucosereste auf Grund dieser Tatsachen heute noch nicht als erwiesen gelten.

Im Gegensatz zum Enzym der keimenden Gerste *scheint* die *Takadiastase* α-Bindungen des Polysaccharids anzugreifen.

[1]) G. Bertrand u. P. Thomas, Guide pour les manipulations de chimie biologique, Paris, H. Dunod u. E. Pinat 1910, S. 67 ff.

[2]) A. a. O. und Naturw. **11**, 732 (1923).

[3]) H. **132**, 301 (1923/24). [4]) R. Kuhn, H. **135**, 12 (1923/24).

[5]) Vgl. insbesondere O. v. Friedrichs, Arkiv f. Kemi **5**, Nr. 2—4 (1913); C. **1914**, I, 760 ff.

[6]) Helv. **1**, 87 (1918). [7]) Helv. **3**, 258 (1920).

Digitized by Google

Die bei rascher Verzuckerung in der Kälte gebildete Maltose zeigt starke *Mutarotation abwärts*; die Hemmung der Aspergillusamylase durch Malzzucker ist vorwiegend, wenn auch nicht ausschließlich der α-Maltose zuzuschreiben. Die Takadiastase erinnert somit an die Takasaccharase, die der α-Glucose angepaßt ist.

In bezug auf den Wirkungsmechanismus steht das diastatische Ferment der Bauchspeicheldrüse, die *Pankreasamylase*, der Pilzamylase nahe: Der beim raschen Abbau entstehende Zucker mutarotiert gleichfalls abwärts. Für die spezifische Drehung des primär gebildeten Disaccharids läßt sich aus den Mutarotationskurven $[\alpha]_D^{0^\circ} = +\,158 \pm 5^\circ$ berechnen, was innerhalb der möglichen Versuchsfehler mit dem von C. S. Hudson und E. Yanovsky[1]) aus Löslichkeitsmessungen für die α-Maltose vorhergesagten Wert $[\alpha]_D^{0^\circ} = +\,160^\circ$ übereinstimmt. Ein Unterschied zwischen dem Hemmungsvermögen von α- und β-Glucose einerseits, von β- und α,β-Maltose anderseits ließ sich bei zahlreichen daraufhin untersuchten Lösungen von Pankreasamylase nicht feststellen.

Das ist aber nicht verwunderlich, nachdem die gegenseitige Umlagerung dieser Zucker bei der für die Pankreasamylase optimalen Wasserstoffzahl $p_H = 6{,}8$ in Phosphatlösungen außerordentlich schneller stattfindet als bei den Versuchen mit Taka- oder Malzenzym, deren p_H-Optima dem inzwischen von R. Kuhn und P. Jacob[2]) bestimmten Stabilitätsmaximum der α-Glucose in Phosphatgemischen ($p_H = 3$—$4{,}5$) naheliegen.

Die stärkeverzuckernden Enzyme pflanzlichen und tierischen Ursprungs, zwischen denen wesentliche Unterschiede bisher als unbewiesen galten[3]), lassen sich nunmehr auf Grund ihrer verschiedenen Wirkungsweise in zwei Gruppen teilen. *Die α-Amylasen, als deren erste Vertreter Pankreas- und Takadiastase anzuführen sind, lassen das Endprodukt der Amylolyse in α-Form entstehen, während die bisher nur durch die Malzdiastase vertretenen β-Amylasen zur primären Bildung von β-Maltose führen.*

Das angegebene Unterscheidungsmerkmal ist zunächst rein äußerlich, wenn es auch zweifellos in wesentlichen Verschieden-

[1]) Am. Soc. **39**, 1013 (1917). [2]) Ph. Ch. **113**, 389 (1924).

[3]) Vgl. z. B. C. Oppenheimer, Die Fermente und ihre Wirkungen, 5. Aufl., Leipzig 1924. Lfg. 5, S. 642.

Digitized by Google

heiten im Wirkungsmechanismus der α- und β-Amylasen seinen Grund hat. Man sollte mit dieser Bezeichnung keinesfalls die Vorstellung verbinden, daß die ersteren etwa wie die Maltasen der Hefen α-spaltende Glucosidasen, die letzteren β-Glucosidasen vom Typ der im Emulsin vorhandenen Fermente sind.

Es liegt nahe, die Ursache für die Verschiedenheit des Mutarotationssinnes in einer durch die α- *oder* β-Amylasen bewirkten optischen Umkehrerscheinung zu suchen. An dem soeben aufgestellten Einteilungsprinzip würde sich dadurch nichts ändern. Es ist aber für die folgenden Erörterungen von entscheidender Bedeutung, ob man die Annahme einer glatten Waldenschen Umkehr macht oder nicht; ob die durch die verschiedenen Amylasen gesprengten Glucosidbindungen identisch oder verschieden sind.

Bei einem Versuch zur Entscheidung dieser Frage hat man die Beziehungen zwischen Konfiguration und Mutarotation bei Zuckerarten und Glucosiden, deren Konstitution feststeht, zu berücksichtigen. Es zeigt sich dabei, daß in allen untersuchten Fällen Mutarotation und Konfiguration in bester Übereinstimmung stehen und daß es bei 1,4-oxydischen Glucosederivaten bisher keinen Anhaltspunkt für die von H. v. Euler[1]) und R. Kuhn[2]) erwogene Möglichkeit optischer Umkehrerscheinungen bei Fermenthydrolysen gibt. In einer demnächst zu veröffentlichenden Untersuchung wird gezeigt werden, daß trotz der verschiedenen Wirkungsweisen die Fructosaccharase der Löwenbräuhefe und die in den Fermentpräparaten aus Asp. oryzae enthaltene Glucosaccharase bei der Rohrzuckerhydrolyse übereinstimmend α-Glucose in Freiheit setzen und daß sowohl die durch Mandel- als auch durch Hefelactase, von denen die erstere nach E. F. Armstrong[3]) Glucosidase, die letztere Galaktosidase ist, aus dem Milchzucker entbundene Galaktose β-Struktur besitzt. Auch die durch Untersuchung der Mutarotation erstmals festgelegte β-Konfiguration der Amygdalinbiose[4]), die durch drei unabhängige Synthesen des Amygdalins aus Gentiobiose inzwischen bestätigt

[1]) H. v. Euler u. K. Myrbäck, H. **129**, 100 (1923).
[2]) In C. Oppenheimer, Die Fermente, 5. Aufl., Leipzig 1924, S. 227.
[3]) Proc. Roy. Soc. **73**, 516 (1904).
[4]) R. Kuhn, B. **56**, 857 (1923).

Digitized by Google

wurde[1]), ließ sich durch optische Untersuchungen über den Abbau des Amygdalins durch Hefeferment, wobei nur einer der beiden Glucosereste abgelöst wird[2]), erhärten: Auch hier ist die Erscheinung der *Mutarotation vom Wirkungsmechanismus des angewandten Ferments unabhängig* und mit der *Konfiguration* des Substrates, wie sie sich auf Grund anderweitiger Beobachtungen ergibt, in Einklang.

Im Falle des Stärkeabbaus scheinen überdies die im experimentellen Teil näher beschriebenen Abweichungen, die sich zwischen colorimetrischen und reduktometrischen Messungen bei Anwendung der *verschiedenen Amylasetypen* ergeben, gegen eine glatte Waldensche Umkehrung und für eine *Verschiedenheit der Angriffspunkte im Stärkemolekül* zu sprechen.

2. Nicht-furoide Traubenzuckerreste als Bausteine der Amylose, des Amylopektins und Glykogens.

Es wäre nun zu erwarten, daß nur unter der Einwirkung der β-Amylase des Malzes als Endprodukt des Stärkeabbaus das α-Disaccharid Maltose auftritt, daß dagegen bei der Hydrolyse durch Pankreas- oder Takaenzym ein β-Disaccharid entsteht. Das ist jedoch nicht der Fall. *Unabhängig von der Natur der angewandten Amylase findet man Maltose* als Hauptprodukt, unter geeigneten Versuchsbedingungen als alleiniges *Endprodukt der Hydrolyse.*

Einen Anhaltspunkt für die Lösung dieses und zugleich der anderen, in der Einleitung kurz erwähnten Widersprüche kann man durch die nähere polarimetrische Verfolgung der raschen Verzuckerung durch Pankreasamylase zu gewinnen versuchen. Die Fig. 8, in der dieser Vorgang ausführlich dargestellt ist, läßt nach anfänglichem Drehungsabfall einen plötzlichen Anstieg des Drehungsvermögens erkennen, auf den erst die zweite langsame Drehungsabnahme, welche der Mutarotation der α-Maltose zuzuschreiben ist, folgt. Man kann daraus schließen, daß diejenigen Glucosereste, die bei der Hydrolyse durch die β-Amylasen Reduktionsvermögen erlangen, keine

[1]) R. Campbell u. W. N. Hawoth, Soc. 125, 1337 (1924); G. Zemplén u. A. Kunz, B. 57, 1357 (1924); R. Kuhn u. H. Sobotka, B. 57, 1767 (1924).

[2]) E. Fischer, B. 28, 1508 (1895).

Digitized by Google

furoide Sauerstoffbrücke enthalten. Die Erscheinungen der Mutarotation lassen sich dann auf folgende Weise deuten[1]): „Werden die „β"-Bindungen z. B. durch Malzdiastase gelöst, so erfolgt die Isomerisierung zum butylenoxydischen Sauerstoff-Ring, wie er im Malzzucker vorliegt, im reduzierenden Glucoserest des primär entstehenden Disaccharids und ist daher ohne Einfluß auf die Bindungsart der beiden Traubenzuckermoleküle. Fallen dagegen zuerst die „α"-glucosidischen Bindungen der enzymatischen Hydrolyse anheim (Asp.- bzw. Pankreasferment), dann muß die Ringerweiterung oder -verengerung in dem nichtreduzierenden Zuckerrest vor sich gehen. Diese Umlagerung ist für die räumliche Orientierung der gleichfalls am C-Atom 1 haftenden zweiten Glucosemolekel von entscheidender Bedeutung. Neben dem Neuschluß des O-Ringes in ⟨1,4⟩-Stellung erfolgt der Übergang der „β"-Bindung in die α-Bindung eines neuen Maltosemoleküls, der im intermediären Anstieg des Drehungsvermögens zum Ausdruck kommt." Es ist natürlich auf Grund der Mutarotationserscheinungen allein auch denkbar, daß alle OH-Gruppen an den ersten C-Atomen ursprünglich in α-glucosidischer Stellung festliegen[2]) und daß der mit der intraglucosidischen Umätherung verknüpfte Stellungswechsel der zugehörigen OH-Gruppe am C-Atom 1 nur dann eintritt, wenn die OH-Gruppe frei ist, nicht aber, wenn sie mit einem weiteren Glucoserest veräthert ist.

Es ist also dieser Annahme zufolge eine optische Umkehrerscheinung, die neben der Verschiedenheit der Angriffspunkte die Wirkungsmechanismen der α- und β-Amylasen unterscheidet. Es handelt sich aber nicht um eine Waldensche Umkehrung. Als Waldensche Umkehrungen sind nämlich nur jene räumlichen Umgruppierungen von Substituenten an einem asymmetrischen C-Atom zu bezeichnen, bei denen die Bindungsverhältnisse aller übrigen Atome im Molekül unverändert bleiben. Die beim diastatischen Stärkeabbau sich vollziehende Umgruppierung der Substituenten ist demgegenüber von einer *konstitutiven Veränderung mindestens eines Substituenten* begleitet, ja, sie wird offenbar durch diese bedingt.

[1]) R. Kuhn, B. 57, 1965 (1924) und zwar S. 1967.

[2]) Die Annahme β-glucosidischer Bindungen erfolgt auf Grund der weiter oben angeführten andersartigen Beobachtungen.

Digitized by Google

Die nachstehende Formulierung des diastatischen Stärkeabbaues (S. 18), die der ersten der beiden angeführten Möglichkeiten Rechnung trägt, ist als diejenige zu betrachten, die gegenüber der „klassischen Theorie", wonach die Stärke aus einer sehr großen Zahl ⟨1,4⟩-oxydischer Maltosereste aufgebaut ist, die geringsten Abänderungen aufweist, die zur Deutung der optischen Befunde angenommen werden müssen. Es ist denkbar, daß künftige Untersuchungen eine noch weitergehende Modifizierung unserer Anschauungen in der durch das folgende Schema angedeuteten Richtung nötig machen werden. Die nicht-butylenoxydische Struktur[1]) *sämtlicher* Glucosereste liegt durchaus im Bereich der Möglichkeit.

Die Identität der beiden α-Bindungen, die an den beiden Enden des angeschriebenen Disaccharidrestes angenommen sind, ist vorerst noch unbewiesen. Betrachtet man beide α-Bindungen als identisch, so erhält man einen Ringzucker, aufgebaut aus einer furoiden und einer nichtfuroiden Glucosemolekel, als „Elementarkörper" der Amylose bzw. der Stärke überhaupt. Die Möglichkeit einer derartig abgeänderten Stärkeformel nach P. Karrer[2]) und die Natur der aus Amylopektin gewonnenen trisaccharidartigen Körper, deren Existenz der angenommenen Formulierung entgegenzustehen scheint, werden im Absch. 3 erörtert.

Die vielumstrittene Frage nach dem Vorkommen von β-Bindungen in der Stärke[3]) ist nach der hier vertretenen Auffassung dahin zu beantworten, daß β-Bindungen, falls sie existieren, nicht, wie es bisher immer geschehen ist, furoiden Traubenzuckermolekülen zuzuordnen sind.[4])

---

[1]) Die ⟨1,5⟩-Struktur im Schema auf S. 18 ist willkürlich angenommen.

[2]) P. Karrer u. C. Nägeli, Helv. 4, 264 (1921); P. Karrer, Z. Ang. 35, 85 (1922).

[3]) Eine gründliche Zusammenstellung aller diesbezüglichen widersprechenden Befunde gibt C. Oppenheimer in „Die Fermente und ihre Wirkungen", 5. Aufl., Leipzig 1924/25. Lfg. 5. G. Thieme.

[4]) Ein einfaches, nicht butylenoxydisches β-Glucosid scheint das Gaultherin (Betulin) zu sein. Es ist vom β-Glucosidosalicylsäuremethylester, den P. Karrer u. H. Weidmann [Helv. 3, 252 (1920)] auf synthetischem Wege bereitet haben, verschieden, woraus die genannten Autoren den Schluß ziehen, daß das Naturprodukt die entsprechende α-Verbindung sei. Dem widerspricht aber die starke Linksdrehung des Gaultherins. Ein

Digitized by Google

Die langsame Verzuckerung von Amylose und Stärke durch gereinigte Emulsinpräparate und die sterische Anpassung

natürlich vorkommendes α-Phenolglucosid ist nicht mit Sicherheit bekannt. Es ist zu erwarten, daß die Methylierung des Gaultherins, dessen Verhalten gegen Emulsin einer erneuten Prüfung bedarf, das natürliche Vorkommen *einfacher Traubenzuckerderivate, die keine ⟨1,4⟩-oxydische Struktur besitzen*, bestätigen wird.

Digitized by Google

einzelner Malzamylasen an die ⟨1,4⟩-oxydische β-Glucose und β-Maltose läßt sich nicht als Einwand gegen diese Schlußfolgerung verwerten. Die am Beispiel der Hefesaccharasen gemachten Erfahrungen lehren nämlich, daß selbst streng spezifische stereochemische Hemmungserscheinungen, die durch butylenoxydische Zuckerarten hervorgerufen werden, nicht als Beweis für das Vorkommen derselben im Substrate erachtet werden dürfen: Die Saccharasen vieler Hefen werden durch β-Glucose und β-Galaktose stark gehemmt. Die α-Formen sind überhaupt nicht bzw. bedeutend schwächer wirksam, obwohl der Rohrzucker ein α-Glucosid ist. Wesentlich für den Mechanismus der Rohrzuckerhydrolyse ist eben in diesem Falle die Beziehung des Enzyms zur ⟨2,6⟩-Fructose[1]), die nach W. N. Haworth und J. Law[2]) als α-Form im Rohrzucker enthalten sein soll.

Zugunsten butylenoxydischer Sauerstoffringe läßt sich auch der Vergleich der Verbrennungswärme von Stärke mit derjenigen anderer furoid gebauter Zuckerarten nicht geltend machen, nachdem die Verbrennungswärme des amylenoxydischen Rohrzuckers (bei Übereinstimmung der Verbrennungswärmen von Glucose und Fructose) innerhalb der Versuchsfehler mit derjenigen von Maltose und Cellobiose übereinstimmt.[3]) Es ist auch nicht möglich, die Erfahrungen über die Säurehydrolyse der Stärke für oder wider die neue Auffassung auszulegen, seitdem uns die schönen Untersuchungen M. Bergmanns und seiner Mitarbeiter[4]) gelehrt haben, wie weitgehend Bildungs- und Lösungstendenz glucosidischer Bindungen nicht nur vom Ringsystem, sondern auch von der Konfiguration solcher Gruppen bedingt wird, die nach unseren heutigen Formeln gar nicht an der Ringbildung beteiligt zu sein scheinen.

Demgegenüber ist die Fähigkeit, mit Jod blaue Farbtöne zu liefern, nach M. Samec[5]) nicht etwa an einen gewissen Dispersitätsgrad der Stärke bzw. ihrer Desaggregations- oder

---

[1]) Naturw. **11**, 732 (1923). [2]) Soc. **109**, 1314, 1322 (1916).

[3]) Vgl. die Zusammenstellung bei R. Kuhn in C. Oppenheimer, a. a. O., S. 147.

[4]) M. Bergmann, H. Schotte u. W. Leschinsky, B. **55**, 158 (1921 bis 1922); M. Bergmann u. A. Miekeley, B. **55**, 1390 (1922).

[5]) Bio. Z. **113**, 256 (1920/21).

Digitized by Google

Abbauprodukte gebunden, sondern von einer gewissen Atomgruppierung im Stärkemolat abhängig und die Annahme besonderer Sauerstoffringe steht mit den Erfahrungen, die W. v. Kaufmann und A. Lewite[1]) in bezug auf die Jodreaktion einfacher Äthylenoxydderivate und M. Bergmann[2]) an den Jodverbindungen einfacher 1,2-Cyclo-acetale gemacht haben, in bester Übereinstimmung. Bergmann glaubt, daß in der Stärke, ähnlich wie in seinen Cyclo-acetalen, Sauerstoffbrücken[3]) mit ausgesprochenen Affinitätsresten vorhanden sind, welche die Bindung von Jod–Jodkalium vermitteln. Die hier vertretene Auffassung vermag ferner die Bereitwilligkeit des Polysaccharids zur Kondensation mit Formaldehyd, die als Eigenart der γ-Zucker gilt, in einfacher Weise zu erklären. Die Unterschiede zwischen Amylose und Amylopektin lassen sich nicht restlos auf die Verschiedenheit von Molatgröße und Phosphorsäurepaarung zurückführen, sie scheinen vielmehr im verschiedenen Bau der Heterocyclen, der sich bei den α- und β-Polyamylosen wiederfindet, begründet zu sein. Die vorliegenden Untersuchungen über Mutarotation reichen aber zur Entscheidung dieser Frage noch nicht aus.

Die im experimentellen Teil näher beschriebenen optischen Erscheinungen bei der *Verzuckerung des Glykogens durch Pankreasamylase* sind den für die Stärke mitgeteilten Befunden derart ähnlich, daß die Übertragung der eben entwickelten Anschauungen über die Konfiguration der Kohlehydrate des Stärkekorns auf diejenige des Glykogens nicht allzu unsicher erscheint.

3. Über die Natur der Polyamylosen und Hexosane.

Die lange Zeit am besten gestützte Vorstellung über die „Elementarkörper" von Amylose und Amylopektin stammt von H. Pringsheim[4]), der auf Grund der Beziehungen der α-Polyamylosen zur Inhalts- und der β-Polyamylosen zur Hüllsubstanz des Stärkekorns der ersteren das Anhydrid eines Disaccharids und zwar die Diamylose, der letzteren das eines Trisaccharids, nämlich die Triamylose zugrunde gelegt hat.

---

[1]) B. 50, 198 (1917); 52, 616 (1919). [2]) B. 57, 753 (1924).
[3]) Sie brauchen seiner Ansicht nach nicht 1,2-Struktur zu haben.
[4]) Die Polysaccharide, 2. Aufl., Berlin 1923, S. 112ff., 139ff., 198ff.

Digitized by Google

Die Voraussetzung, daß die Polyamylosen Desaggregations- bzw. Depolymerisationsprodukte der Stärke sind, kann aber nicht als erwiesen gelten.

Die Tätigkeit des Bacillus macerans zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit der von A. Fernbach und M. Schoen[1]) beschriebenen Vergärung des Rohrzuckers durch ein anaerobes „Gummibacterium", das die Glucosehälfte unter Entbindung von Wasserstoff, Kohlensäure und anderer Produkte zersetzt, während es die Fructose zu einer polymeren Anhydrofructose kondensiert. Diese letztere, die sicherlich kein Desaggregationsprodukt des Rohrzuckers darstellt, läßt sich den Polyamylosen vergleichen, wobei es bemerkenswert ist, daß weder das Bacterium von Fernbach und Schoen auf Invertzucker und Fructose, noch der Bacillus macerans auf Maltose und Glucose einwirken. Im ersten Falle muß offenbar amylenoxydische Fructose, im zweiten eine reaktionsfähigere, nicht butylenoxydische Form der Glucose zur Verfügung stehen.

Die Existenz der Triamylose bzw. der β-Hexaamylose[2]) ist also für das Vorhandensein von Ringzuckern in der Stärke, die sich aus drei Glucosemolekülen zusammensetzen, nicht beweisend. Ebensowenig läßt sich die Ansicht aufrecht erhalten, daß die Stärke bzw. ein Teil derselben, nämlich die Amylose, polymeres Maltoseanhydrid in Form polymerer Diamylose sei. Beide Schlußfolgerungen sollten mit Rücksicht auf die Widerstandsfähigkeit der Polyamylosen gegen diastatische Fermente als selbstverständlich gelten.

Man hat aber versucht, die Resistenz der Polyamylosen gegen Malz- und Pankreasamylase darauf zurückzuführen, daß die Einstellung der Amylasen auf den kolloidalen Zustand, in dem sich die gelöste Stärke befindet, eine allzu einseitige sei, und daß sie deshalb gegenüber den in echter Lösung befindlichen Polyamylosen versage. Immerhin fügt H. Pringsheim[3]) hinzu, daß diese Beschönigung nur eine Ausflucht sei, da wir für dieses, seiner Ansicht nach sehr wohl mögliche Verhalten

[1]) C. r. 155, 84 (1912).

[2]) Vgl. hierzu P. Karrer u. E. Bürklin, Helv. 5, 181 (1922); H. Pringsheim u. D. Dernikos, B. 55, 1433 (1922); H. Pringsheim, Z. Ang. 35, 345 (1922).

[3]) Die Polysaccharide, S. 201f.

Digitized by Google

kein Analogon kennen. Daß der kolloidale Zustand der Substrate keine notwendige Voraussetzung für die Wirkungsmöglichkeit der Amylasen darstellt, wird durch die im experimentellen Teil beschriebene Verzuckerung der Hexosane, die nach Abschluß der vorliegenden Untersuchung auch von H. Pringsheim[1]) festgestellt wurde, erwiesen.

Bei allen Schlußfolgerungen, die aus der Auffindung trisaccharidartiger Abbauprodukte auf die Konstitution der Stärke gezogen wurden, mahnt der zuerst von F. Schardinger[2]) bei niedriger Temperatur in wäßriger Lösung beobachtete Übergang der α-Hexaamylose in die β-Hexaamylose zu größter Vorsicht. Handelt es sich doch dabei, wie wir nunmehr auf Grund der Untersuchungen von H. Pringsheim[3]) anzunehmen haben[4]), um den Übergang eines ringförmigen Disaccharidanhydrids in das Anhydrid einer Triose. Es ist die Möglichkeit noch nicht ausgeschlossen, daß auch die Isotriamylose, die Amylotriose und das Trihexosan, die unter weit energischeren Reaktionsbedingungen, in konzentrierter Säure bzw. bei hoher Temperatur gebildet werden, aus Disaccharidresten entstehen. Umgekehrt wird man die teilweise Umlagerung der β- in die α-Hexaamylose, die H. Pringsheim und F. Eissler[5]) durch langdauerndes Erhitzen der wäßrigen Lösung erzielt haben, mit der Erscheinung in Verbindung zu setzen haben[6]), daß bei gewissen Dextrinen die Wiederkehr der Fähigkeit, sich mit Jod blau zu färben, erzwungen werden kann, was, wie M. Samec[7]) eingehend begründet hat, keine Restitution der Stärkemoleküle

[1]) B. **57**, 1581 (1924).

[2]) C. Bakt. II, **14**, 772 (1905); **19**, 161 (1907); **22**, 98 (1909); **29**, 188 (1911).

[3]) Vgl. dagegen P. Karrer Helv. **5**, 181 (1922); P. Karrer u. B. Joos, H. **141**, 311 (1924).

[4]) Die Berechtigung dieser Annahme ist zweifelhaft geworden, nachdem H. Pringsheim [B. **57**, 1579 (1924) und zwar Fußnote S. 1780] an der von P. Karrer (a. a. O.) immer bestrittenen Existenz der Triamylose nicht mehr festzuhalten scheint.

[5]) B. **46**, 2959 (1913).

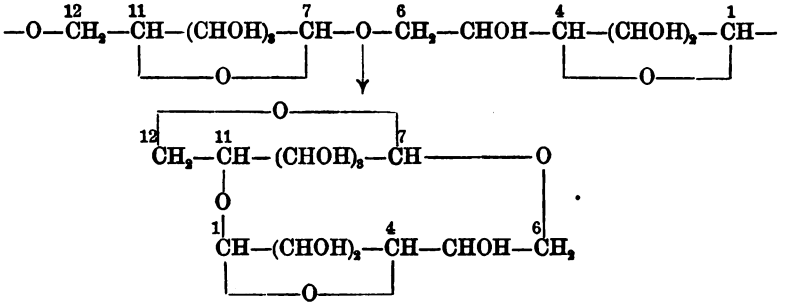
[6]) In bezug auf die Jodreaktion stehen bekanntlich die α-Polyamylosen der Amylose (Blaufärbung), die β-Polyamylosen dem Amylopektin (rotbraune Färbung) nahe.

[7]) Bio. Z. **113**, 255 (1920/21); M. Samec u. A. Mayer, Koll. Beih. **13**, 272 (1921).

Digitized by Google

bedeutet, „sondern nur die Wiederkehr jener Struktureigentümlichkeit, an welche die Fähigkeit der Farbengebung mit Jod geknüpft ist".

Alle diese Umlagerungen, für die es in der organischen Chemie noch kaum ein Vorbild geben dürfte, lassen sich bei Annahme ausschließlich ⟨1,4⟩-oxydischer Glucosereste, mit denen man bisher immer gerechnet hat, nicht befriedigend erklären. Sie kommen scheinbar durch Isomerisierungen der Sauerstoffbrücken zustande, aber nicht durch intraglucosidische Umätherung wie beim diastatischen Abbau[1]), sondern durch Stabilisierung eines oder mehrerer Oxidoringe zwischen verschiedenen Glucoseresten. Zur Präzisierung dieser Vorstellung diene das folgende Schema einer *inter*glucosidischen Isomerisierung, bei dem wie auf S. 18 die ⟨1,5⟩-Struktur des einen Traubenzuckerrestes willkürlich angenommen ist. Dasselbe gilt für die ⟨1,6⟩-Lage der neugebildeten Sauerstoffbrücke.



Dieses Schema besagt, daß unter gewissen Bedingungen die Stabilisierung der ⟨7,11⟩-Brücke, bei der sonst das Sauerstoffatom an das C-Atom 7 geknüpft bleibt, so verläuft, daß die C—O-Bindung in 11-Stellung erhalten bleibt. Die glucosidische Verankerung des frei gewordenen —$\overset{11}{\text{CH}}$-Restes erfolgt

dann am gleichzeitig verfügbar gewordenen C-Atom 1, während

[1]) Ein einfaches Beispiel einer intraglucosidischen Isomerisierung, die derjenigen, die beim Stärkeabbau durch *Malz*amylase angenommen wird, durchaus vergleichbar ist, haben soeben J. C. Irvine u. W. Burt, Soc. **125**, 1343 (1924) beschrieben. Es handelt sich um die spontane Umlagerung eines γ-Methylmannosids in α-Methylmannosid.

Digitized by Google

sich das C-Atom 7 das Sauerstoffatom der in 12-Stellung befindlichen CH_2O-Gruppe als Partner aussucht. Ob interglucosidische Isomerisierungen wirklich in der angegebenen Weise vor sich gehen oder ob bei den Umätherungen intermediäre Anlagerung und Wiederabspaltung von Wassermolekülen angenommen werden muß, läßt sich vorerst noch nicht entscheiden. Wir kommen auf diese Frage bei der Erörterung des Übergangs von Trihexosan in Maltose weiter unten zurück.

In seiner letzten Untersuchung scheint H. Pringsheim[1]) seine Auffassung der Polyamylosen als Elementarkörper der Stärke fallen gelassen zu haben, um diese Rolle dem Di- und Trihexosan zuzuschreiben, von denen das erstere aus Amylose und Isolichenin, das letztere aus Amylopektin und Glykogen beim Erhitzen mit Glycerin auf etwa 200° entsteht[2]). Die neue Annahme Pringsheims hat den Vorzug, daß die jetzigen „Elementarkörper" wie die Stärke selbst durch Amylasen zu Maltose verzuckert werden. Sie trägt aber den konfigurativen Umwandlungen, die bei der hohen Temperatur vor sich gehen können, nicht Rechnung. Beim Erhitzen mit Glycerin findet nach unserer Ansicht nicht nur eine Desaggregation von Molaten, sondern auch eine Umlagerung von Sauerstoffbrücken statt.

Wenn oben gezeigt wurde, daß die Angreifbarkeit durch Amylasen nicht an den kolloidalen Zustand der Substrate, sondern an deren Struktureigentümlichkeit gebunden ist, so geht aus der Tatsache, daß die Fähigkeit, mit Jod blaue bzw. rotbraune Farbentöne zu geben, in konzentrierter Lösung auch den einfachsten Polyamylosen zukommt, hervor, daß die Hexosane, bei denen trotz gleichen Molekulargewichts die charakteristischen Jodfärbungen nicht mehr zu erkennen sind, in dieser Hinsicht der Amylose und dem Amylopektin ferner stehen als die α- und β-Polyamylosen. Hand in Hand mit der Jodreaktion lassen ferner die Hexosane die Tendenz zur Bildung von Assoziationsprodukten, die bei den Polyamylosen in so ausgesprochenem Maße vorhanden ist und die wir auch von den wahren Elementarkörpern der Stärke zu erwarten haben, durchaus vermissen. Die angeführten Tat-

[1]) B. 57, 1581 (1924).
[2]) Vgl. dagegen P. Karrer u. B. Joos, H. 141, 311 (1924).

Digitized by Google

sachen drängen zu dem Schluß, *daß wir weder in den Polyamylosen noch in den Hexosanen mit Bestimmtheit Desaggregationsprodukte, d. h. die Elementarkörper der Stärke vor uns haben.* Was die einen mit der Stärke gemeinsam haben, lassen die anderen vermissen und umgekehrt. Es wird nötig sein, die Auffassung, daß die Kohlehydrate der Stärke polymere Grundkörper niedrig molekularer Anhydrozucker sind, da sie sich auf die Existenz der Polyamylosen und Hexosane stützt, durch neue Experimente zu begründen.

4. Bemerkungen über Polymerisation und Assoziation.

Die „Zwei-Enzymtheorie" der Amylasen hat H. Pringsheim[1]) dahin erweitert, daß zwischen die Verflüssigung, die durch die fermentative Elektrolytabspaltung veranlaßt wird, und die Verzuckerung, wie sie im Anstieg des Reduktionsvermögens zum Ausdruck kommt, noch eine dritte Fermentwirkung einzuschalten sei, nämlich die Depolymerisation des Stärkemoleküls zu den nicht reduzierenden Hexosanen. Die oben entwickelten Anschauungen legen nun die Vermutung nahe, daß trotzdem Desaggregation und Verzuckerung das Werk ein und desselben Ferments, der Amylase, ist. Die Assoziation der Elementarkörper könnte, wie es auf Grund der Untersuchungen von M. Bergmann[2]) an einfachen cyclischen Acetalen den Anschein hat, an die Existenz jener Sauerstoffbrücken geknüpft sein, deren Isomerisierung während der Verzuckerung im 1. Abschnitt dieses Kapitels dargetan wurde. Es ist sehr wohl denkbar, daß — gerade umgekehrt wie man es allgemein annimmt — der Zerfall etwaiger Aggregationsprodukte durch primäre Verzuckerung zustande kommt, also durch die Lösung von Glucosidbindungen und die damit verknüpften Umätherungen. Diese Vermutung stützt sich auf die Erfahrungstatsache, daß das Reduktionsvermögen schon in den allerersten Stadien der Amylolyse nachweisbar ist; zur Theorie der Stärkeverflüssigung steht sie in keinerlei Beziehung.

Den bemerkenswerten quantitativen Übergang in Maltose, den das Trihexosan und die Amylotriose unter der Einwirkung von Amylasen nach H. Pringsheim erleiden, führt dieser

[1]) B. 57, 1583 (1924).
[2]) M. Bergmann u. St. Ludewig, A. 436, 173 (1924).

Digitized by Google

Forscher darauf zurück[1]), „daß die Amylasen aus den Trisacchariden 1 Mol Maltose herausspalten und dabei einen Glucoserest in einem, wahrscheinlich durch die Art des Sauerstoffringes bedingten, Zustande eines Radikals zurücklassen, das sich mit einem zweiten gleichen, aus einem anderen Trisaccharidmolekül stammenden zu Maltose vereinigt". Wenn auch die Annahme synthetischer Vorgänge bei derartigen Reaktionen nicht zu umgehen sein wird, so lassen sich doch Bedenken gegen die Einführung des Begriffs von Radikalen in die Kohlehydratchemie nicht ganz unterdrücken. Haben uns doch die Untersuchungen H. Wielands[2]) gelehrt, daß auch bei verhältnismäßig einfachen Umlagerungserscheinungen in der organischen Chemie die vielfach zur Erklärung derselben angenommene intermediäre Bildung freier Radikale keineswegs zu Recht besteht. Man wird wohl bis auf weiteres der Vorstellung den Vorzug zu geben haben, daß es die mit besonders reaktionsfähigen Sauerstoffbrücken ausgestatteten intermediär auftretenden Zucker selbst sind, welche die Kondensation eingehen.[3]) Die Frage, ob bei der Amylolyse nur besondere Modifikationen der Glucose zu rückläufigen Kondensationen Anlaß geben, wie es von H. Pringsheim angenommen wird, oder ob hierfür auch solche von Di-, Tri- und höheren Sacchariden in Betracht zu ziehen sind, steht noch offen. Es ist nicht undenkbar, daß z. B. zwei an einer Glucosidbindung geöffnete Trisaccharidanhydride sich etwa zu einem Sechsring nach Art der β-Hexaamyloseformel von A. R. Ling und D. R. Nanji[4]) zusammenlegen, der dann in 3 Moleküle Malzzucker aufgespalten wird usw. Was endlich die von Pringsheim angegebene Formulierung der Radikale betrifft, so erscheint vor allem die ⟨1,6⟩-Lage der Sauerstoffbrücke, durch die der Anschluß an das Lävoglucosan erzielt werden soll, durchaus willkürlich. Man sollte nicht vergessen, daß die Cellulose, die sich nach J. C. Irvine[5]) quan-

[1]) B. **57**, 1585 (1924).

[2]) B. **48**, 1100 (1915); H. Wieland, E. Popper u. H. Seefried, B. **55**, 1816 (1922).

[3]) Vgl. z. B. die Selbstkondensation von Tetramethyl-γ-galaktose nach J. C. Irvine, Soc. **123**, 898 (1923), die jedoch von W. N. Haworth, D. A. Ruell u. G. C. Westgarth, Soc. **125**, 2468 (1924) in Zweifel gezogen wird.

[4]) Soc. **123**, 266 (1923).

[5]) J. C. Irvine u. E. L. Hirst, Soc. **123**, 518 (1923).

Digitized by Google

titativ in 2,3,6-Trimethylglucose überführen läßt, deren 6ständige OH-Gruppen demgemäß als frei anzunehmen sind, das ⟨1,6⟩-oxydische Lävoglucosan in derselben Ausbeute liefert wie Stärke.[1])

Die Erfahrungen, auf die sich die neueren Ansichten über den Aufbau der Stärke als Aggregationsprodukt einfacher Di- und Trisaccharidanhydride stützen, werden durch die Aufdeckung intra- und interglucosidischer Isomerisierungserscheinungen ihrer Beweiskraft weitgehend beraubt. Während zahlreiche Forscher in den letzten Jahren die endgültige Lösung des Problems in der Ausbildung besonderer Vorstellungen über Nebenvalenz- und Assoziationskräfte gesucht haben, wird man zur Bearbeitung einfacher, in valenz-chemischem Sinne genau präzisierter Strukturfragen zurückzukehren haben. Es besteht die Hoffnung, daß die Weiterentwicklung der im folgenden angegebenen optisch-kinetischen Methoden für die Konstitutionsaufklärung, für welche die Mehrzahl der bisher angewandten Methoden zu roh erscheint, von Nutzen sein wird. Ob es je gelingen wird, auf reversiblem Wege niedrig molekulare Kohlehydrate aus Amylose und Amylopektin mit allen konfigurativen Eigentümlichkeiten der natürlichen Polysaccharide zu erhalten, läßt sich nicht voraussagen. Es dürfte eher gelingen, die Lage der Sauerstoffbrücken durch die eingehendere Verfolgung vorerst irreversibler Umlagerungen, denen sie auf den verschiedenen Abbauwegen der Stärke anheimfallen, zu erschließen und dann auf indirektem Wege der Frage nach den Grenzen, welche unseren valenzchemischen Vorstellungen im Reiche der Polysaccharide gezogen sind, näher zu treten.

B. Experimenteller Teil.

I. Aciditätsoptima für die Hydrolyse von Amylose durch Malz-, Pankreas- und Takadiastase.

Über den Einfluß der $H^{\cdot}$-Ionen auf die Verzuckerung der Stärke durch die genannten Diastasen liegen zahlreiche Untersuchungen vor. Ungeprüft ist jedoch die Frage geblieben, ob die gefundenen p_H-Kurven durch Superposition zweier verschiedener Aciditätsfunktionen zu erklären sind, von denen die

[1]) A. Pictet u. J. Sarasin, Helv. 1, 87 (1918).

Digitized by Google

eine der Verzuckerung der Amylose, die andere jener des Amylopektins entspricht.[1])

Da nach M. Samec[2]) die Amylose den geringeren Teil (etwa 17 Proc.) der Stärkesubstanz darstellt, war beim Vergleich der für „Stärke" ermittelten p_H-Kurven mit denjenigen für Amylose ein größerer Unterschied zu erwarten als beim Vergleich von Stärke und Amylopektin. Die folgenden vorläufigen Messungen zeigen, daß die Geschwindigkeit der Amyloseverzuckerung[3]) vom p_H in fast genau gleicher Weise abhängt wie die Verzuckerungsgeschwindigkeit der gesamten Stärkesubstanz.

p_H-Optima.

	Stärke	Amylose
Malzamylase	etwa 5	etwa 5
Pankreasamylase	„ 6,8	„ 6,8
Takadiastase	„ 4,8	4,0—5,0

Malzamylase: 100 g fein zerquetschtes Grünmalz der Löwenbräu A. G. (5. V. 23) wurden mit 300 ccm Wasser 16 Stunden auf der Maschine geschüttelt und der filtrierte Auszug 3 Tage durch eine Kollodiummembran dialysiert. Nach abermaliger Filtration wurde bei $p_H = 4{,}5$ auf Maltase und Saccharase mit negativem Ergebnis geprüft.

Tabelle I.

Amylosespaltung durch Malz.

25 ccm Amylose + 20 ccm Puffer + 1 ccm Enzym bei 30° zu 50 ccm; 100-proc. Maltosebildung würde in den Bestimmungsproben von 10 ccm eine Reduktionszunahme von 2,00 ccm $^n/_{10}$-Jod entsprechen.

p_H	Zeit (Min.)	$^n/_{10}$-Jodlösung (ccm)	Zunahme d. Jodverbr. (ccm)
3,0	60	0,34	0,29
4,2	60	0,80	0,75
5,1	60	0,91	0,86
6,0	60	0,84	0,79
7,0	60	0,75	0,70

[1]) Diese Frage wird in einer inzwischen erschienenen Untersuchung von K. Sjöberg u. E. Eriksson, H. 139, 118 (1924) nur für Malzamylase experimentell geprüft.

[2]) M. Samec u. A. Mayer, Koll. Beih. 13, 272 (1921).

[3]) Über die Darstellung der Amylose vgl. S. 39f.

Digitized by Google

Die *Pankreasamylase* war nach dem Verfahren von R. Willstätter, E. Waldschmidt-Leitz und A. R. F. Hesse[1]) aus der Bauchspeicheldrüse des Schweins isoliert und durch Adsorption an Kaolin von Trypsin und Maltase befreit.

Tabelle II.

p_H-Optimum für die Hydrolyse von Amylose durch Pankreasamylase.

20 ccm Amyloselösung (194 mg $C_6H_{10}O_5$) + 10 ccm $^m/_{15}$-Phosphatgemisch + 1 ccm $^n/_2$-NaCl + 0,05 ccm glycerinhaltige Elution aus dem Kaolinadsorbat zu 50 ccm; 30°.

p_H	Zeit (Min.)	10 ccm verbr. $^n/_{10}$-Jod (ccm)	Spaltung (%) nach 20 Min.	$k \cdot 10^4$ [2])	Relat. Verzuckerungsgeschw.
5,4	20	0,37	15,5	49	17
	40	0,68			
5,8	20	0,70	29,2	107	38
	40	1,30			
6,1	20	0,97	40,5	167	58
	40	1,36			
6,4	20	1,14	47,6	216	76
	40	1,40			
6,7	20	1,32	55,1	285	100
	40	1,43			
7,0	20	1,28	53,5	267	94
	40	1,38			
7,3	20	1,05	43,8	189	66
	40	1,36			

Die in der letzten Spalte der Tabelle II angegebenen relativen Verzuckerungsgeschwindigkeiten sind in Fig. 1 als Funktion des Wasserstoffexponenten dargestellt. Die gute Übereinstimmung mit den von H. C. Sherman, A. W. Thomas und M. W. Baldwin[3]), sowie von R. Willsätter, E. Waldschmidt-Leitz und A. R. F. Hesse[4]) unter Anwendung löslicher Stärke gefundenen p_H-Kurven zeigt, daß zwischen dem Verhalten der Pankreasamylase zu Amylopektin und Amylose

[1]) H. **126**, 143 (1922/23).

[2]) Berechnet für einen „Grenzabbau" von 75 Proc. der theoretischen Maltosemenge.

[3]) Journ. Am. Chem. Soc. **41**, 231 (1918/19).

[4]) A. a. O. und zwar S. 149.

Digitized by Google

in bezug auf die Aciditätsverhältnisse kein wesentlicher Unterschied besteht.

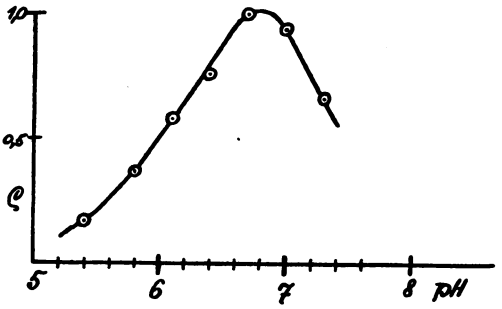


Fig. 1. Pankreasdiastase gegen Amylose.

Takadiastase. Die Versuche der Tabelle III, deren Ergebnis in Fig. 2 graphisch dargestellt ist, zeigen beim Vergleich mit den von H. C. Sherman, A. W. Thomas und M. W. Baldwin[1]) gefundenen Zahlen, daß die H·-Ionen die Wirksamkeit der Aspergillus-Amylase unabhängig von der Natur des Substrates in nahezu gleicher Weise beeinflussen.

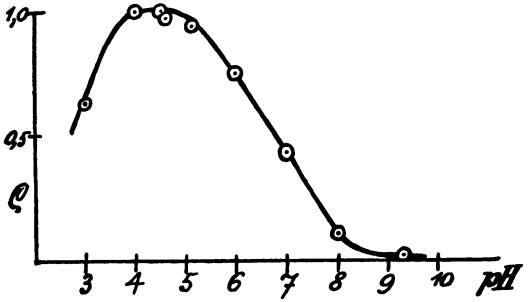


Fig. 2. p_H-Optimum der Amylosespaltung durch Takadiastase.

Tabelle III.

Verzuckerung der Kartoffelamylose durch Takadiastase bei wechselnder Acidität.

Je 20 ccm 0,324-proc. Amylose + 10 ccm Puffer + 5 ccm 0,2-proc. Enzymlösung bei 30° zu 50 ccm. Das in Proben von 20 ccm bestimmte Reduktionsvermögen ist in der Tabelle für das Gesamtvolumen angegeben, so daß der

[1]) A. a. O. und zwar S. 233f.

Digitized by Google

Bildung von 100 Proc. d. Th. Maltose eine Zunahme des Reduktionsvermögens um 4,00 ccm $^n/_{10}$-Jod entsprechen würde.

Puffer (nach S. P. L. Sörensen)	p_H	Zeit (Min.)	Reduktionszunahme (ccm $^n/_{10}$-Jod)	Spaltung (%)	$k \cdot 10$ (Mittel)	Rel. Anfangsgeschw.
Citrat	3,0	30	0,60	15	24	56
		60	1,15	29		
Citrat	4,0	30	1,00	25	43	100
		60	1,80	45		
Phosphat	4,5	30	1,00	25	43	100
		60	1,83	46		
Citrat	4,6	30	0,95	24	41	96
		60	1,78	45		
Phosphat	5,2	30	0,85	21	40	93
		60	1,85	46		
Phosphat	6,0	30	0,75	19	31	72
		60	1,40	35		
Phosphat	7,0	30	0,43	11	16	37
		60	0,80	20		
Phosphat	8,0	30	0,12	3	4,2	10
		60	0,20	5		
Phosphat + NaOH	9,3	30	0,02	0,5	0,8	(2)
		60	0,03	0,8		

II. Diastatische Nachwirkungen.

1. *Grenzabbau der Amylose durch Malz- und Pankreasenzym.*

Das Verhältnis der Umsatzgeschwindigkeiten von Amylopektin und Amylose durch die Amylasen des Aspergillus oryzae, des Malzes und der Bauchspeicheldrüse findet sich in einer gründlichen Untersuchung von H. C. Sherman und J. C. Baker[1]) behandelt, die sich namentlich mit der Kinetik dieser Hydrolysen befaßt. Aus den Versuchen der genannten Autoren geht hervor, daß *Amylose* durch die von ihnen angewandte Diastase des Malzes fast vollständig zu Maltose aufgespalten wurde, während die Reaktion bei Anwendung der beiden anderen Fermente schon früher zum Stillstand kam.

In dieser Hinsicht gibt es aber bemerkenswerte Unterschiede zwischen Malzamylasen verschiedener Darstellung.[2]) So

[1]) Journ. Am. Chem. Soc. **38**, 1885 (1916).

[2]) Vgl. insbesondere K. Sjöberg, H. **131**, 116 (1923); B. **57**, 1251 (1924) sowie K. Sjöberg u. E. Eriksson, a. a. O. und zwar S. 138f.

Digitized by Google

wurde bei Anwendung eines durch zweistündige Maceration von Darrmalz erhaltenen, dialysierten Auszuges in 2 Tagen eine Verzuckerung von nur 80 Proc. erreicht (Tabelle IV), während eine andere durch 14 stündige Extraktion gewonnene und im übrigen gleichartig behandelte Enzymlösung in derselben Zeit über 99 Proc. d. Th. an Maltose lieferte (Tabelle V).

Tabelle IV.

Kinetik der Amylosespaltung durch maltasefreie Malzdiastase.

25 ccm Amylose + 3 ccm 20-proc. NaH_2PO_4-Lösung + 2 ccm Enzym zu 100 ccm; 30°.

Zeit (Min.)	Jodfärbung	10 ccm red. $^n/_{10}$-Jod (ccm)	Spaltung (Proc.)	$k \cdot 10^4$
9,5	blau	0,66	33	183
31,5	„	0,86	43	78
60	„	1,12	56	60
120	„	1,25	62,5	35
202	violett	1,29	64,5	22
1100	bordeau	1,46	73	5
2600	braun	1,60	80	2,7
∞	—	(2,00)	(100)	—

Tabelle V.

Vollständige Hydrolyse von Amylose durch dialysierten maltasefreien Malzauszug.

25 ccm Amylose + 3 ccm 20-proc. prim. Phosphat ($p_H = 4{,}65$) + 2 ccm Amylase zu 50 ccm; 30°.

Zeit	900	1200	6000 Minuten
10 ccm reduzieren	4,00	4,14	4,15 ccm $^n/_{10}$-Jod
Spaltung . . .	96,0	99,4	99,7 Proc. d. Th. f. Maltose.

Die *Maltasewirkung dialysierter Malzauszüge* erwies sich in allen untersuchten Fällen als verschwindend gering.

Beispiel: 5 ccm 10-proc. Lösung von Maltose-Hydrat + 0,6 g prim. Natriumphosphat + 2 ccm Malzauszug der Tabelle V zu 50 ccm; 30°.

Zeit	0	720	2200 Minuten
5 ccm reduzieren	2,85	2,89	2,88 ccm $^n/_{10}$-Jod.

Bei Wiederholung des in Tabelle V beschriebenen Versuches *in größerem Maßstabe* wurden 720 ccm Amylose (9,36 g $C_6H_{10}O_5$ enthaltend) mit 20 ccm Diastase durch Zusatz von $^n/_{100}$-Essigsäure auf $p_H = 5{,}3$ gebracht und nach 4 Tagen mit etwa 0,5 g

Digitized by Google

Tonerdehydrat geklärt. Das bei 20° im Vakuum eingeengte Filtrat wurde im Faust-Heimschen-Apparat (20°) zum farblosen Sirup eingedunstet, der nach Impfung mit Malzzucker sofort zu krystallisieren begann. Von dem über Schwefelsäure und Ätzkali getrockneten Produkt, dessen Gewicht 10,23 g = *98,5 Proc. der theoretischen Maltosehydratmenge* betrug, wurden 1,1865 g zu 25 ccm gelöst.

2 ccm verbrauchten $^n/_{10}$-Jodlösung: 5,37 und 5,34 ccm entsprechend 96,5 mg $C_{12}H_{22}O_{11}.H_2O$ statt der eingewogenen Menge von 95,0 mg.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{1222}{4 \cdot 1{,}186 \cdot 2} = +\,129^\circ \text{ anstatt } 131{,}5^\circ.$$

Vollkommen rein war somit der Malzzucker nicht. Eine geringe Beimengung von Glucose, die sich trotz der vorsichtigen Aufarbeitung gebildet hat, scheint auch die Einheitlichkeit der Krystallisation beeinträchtigt zu haben, worauf die zu hohe Anfangsdrehung bei Beobachtung der Mutarotation (120° statt 112°) deutet.

Von der durch Malz bewirkten Hydrolyse unterscheidet sich die Amylosespaltung durch *Pankreasamylase*, für die Tabelle VI ein Beispiel gibt, in auffallender Weise durch die Verschiedenheit der Verzuckerungsgrade, denen eine bestimmte Jodfärbung entspricht. Während im ersten Falle nach Bildung von $^2/_3$ bis $^3/_4$ der theoretischen Maltosemenge reine Blaufärbung

Tabelle VI.

Kinetik des Amyloseabbaues durch Pankreasamylase.

25 ccm Amylose + 10 ccm $^m/_2$-Phosphat (p_H = 6,8) + 1 ccm $^n/_2$-Kochsalzlösung + 0,05 ccm trypsin- und maltasefreies Enzym zu 100 ccm; 30°.

Zeit (Min.)	Jodfärbung	10 ccm red. $^n/_{10}$-Jod (ccm)	Spaltung (%)	$k \cdot 10^4$
7,5	blau	0,15	7,5	45,3
21	„	0,32	16	36,2
40	rotstichig blau	0,56	28	35,8
63	rotbraun	0,81	40,5	35,9
290	farblos	1,13	56,5	12,5
1800	„	1,40	70	2,9
3300	„	1,49	74,5	1,8
∞	—	(2,00)	(100)	—

Digitized by Google

mit Jod beobachtet wurde, war dieser Punkt in Versuchen mit Pankreasenzym bereits nach einer Verzuckerung von etwa $^1/_3$ der vorhandenen Stärke erreicht.

Dieser Unterschied, den schon H. C. Sherman und J. C. Baker[1]) beschrieben haben, läßt sich nicht auf das verschiedene Verhältnis von verflüssigender (amyloklastischer) und verzuckernder Kraft zurückführen, das nach den Untersuchungen von H. C. Sherman und M. D. Schlesinger[2]) sowie von E. C. Kendall und H. C. Sherman[3]) bei den einzelnen Amylasen besteht. W. v. Kaufmann und A. Lewite[4]) sowie M. Samec und A. Mayer[5]) haben durch den Nachweis, daß das Ausbleiben der Jodfärbung in Stärkelösungen, die mit Formaldehyd versetzt wurden, reversibel ist und von keinerlei Änderung des Dispersitätsgrades begleitet wird, in überzeugender Weise dargetan, daß nicht ausschließlich eine Eigenart des kolloiden Zustandes, sondern bestimmte Atomgruppierungen in den Kohlehydraten der Stärke für den Ausfall der Jodreaktion entscheidend sind. Die Existenz der von M. Samec[6]) untersuchten Malzdextrine, die sich trotz ihrer niederen Molatgröße von etwa 2000 mit Jod rein blau färben, stützt diese Auffassung aufs beste. Die Verschiedenheit der Geschwindigkeitsquotienten Verschwinden der Jodreaktion: Zuckerbildung, die sich für Malz- und Pankreasamylase ergeben[7]), deutet daher auf eine Verschiedenheit der Reaktionswege, auf denen das tierische und pflanzliche Enzym den Abbau der Amylose bewerkstelligen.

Während bei Anwendung von Malzamylase nach H. v. Euler und O. Svanberg[8]) die Verzuckerungsgrenze löslicher Stärke unabhängig von der Enzymkonzentration und Temperatur gefunden wird, ergab die Wiederholung des Versuchs der Tabelle VI mit einer 100mal größeren Menge von Pankreasamylase (ohne Puffer- und Chlornatriumzusatz) eine Verschiebung des Grenzabbaues von 75 auf 90 Proc.

---

[1]) a. a. O. [2]) Am. Soc. 35, 1784 (1913).
[3]) Am. Soc. 32, 1087 (1910). [4]) Ber. 52, 616 (1919).
[5]) Kolloidchem. Beih. 13, 165 (1920); vgl. ferner M. Samec und A. Mayer, ebenda 13, 272 (1921) und zwar S. 285.
[6]) M. Samec, a. a. O. u. K. Sjöberg, H. 131, 116 (1923).
[7]) Sherman u. Thomas, Am. Soc. 37, 623 (1915).
[8]) H. 112, 198 (1920/21).

Digitized by Google

25 ccm Amylose + 5 ccm Pankreasdiastase zu 50 ccm; 30°; Eigenreduktion für 10 ccm = 0,80 ccm $^n/_{10}$-Jod.

Zeit	900	1400	3200 Minuten
10 ccm reduzieren	4,41	4,47	4,57 ccm $^n/_{10}$-Jod
Spaltung . . .	86,6	87,7	90,5 Proc.

Ob auch in bezug auf die Abhängigkeit des erreichten Endzustandes von der Menge des Substrates, der Spaltprodukte, von der Acidität und Temperatur die Hydrolyse der Amylose durch Pankreasamylase ein ähnliches Bild zeigt, wie die von G. Tammann[1]) untersuchten Spaltungen von β-Glucosiden durch Emulsin, bedarf noch der Aufklärung.

Die Angaben über das *Vorkommen von Maltase in der Pankreasdrüse* gehen bis auf v. Mering und Musculus[2]) zurück, die aus den Verzuckerungsprodukten der Stärke Traubenzucker in reinem Zustand isolieren konnten. H. C. Sherman und P. W. Punnett[3]), bei denen eine sorgfältige Zusammenstellung der zahlreichen sich widersprechenden Ergebnisse, die in bezug auf das Auftreten von Glucose unter den Produkten der Hydrolyse vorliegen, zu finden ist, schreiben die geringen Glucosemengen, die sie aus dem Reduktionsvermögen (gewisser durch Alkoholextraktion gewonnener Fraktionen der Verzuckerungsprodukte) erschließen, aber durch die Osazonprobe nicht nachweisen konnten, der Wirkung der Pankreasamylase, nicht einer besonderen Maltase zu. Die Glucosemengen waren nämlich bei Anwendung käuflichen Pankreatins und eines nach dem Verfahren von H. C. Sherman und M. D. Schlesinger gereinigten Amylasepräparates etwa gleich groß. Die Wirkung ihrer Präparate auf Maltoselösungen ist aber von den amerikanischen Forschern nicht geprüft worden.

Die folgenden Beispiele, deren Ergebnis mit verschiedenem Ausgangsmaterial wiederholt bestätigt gefunden wurde, zeigen, daß unter der Einwirkung roher, nur durch Wasserzusatz geklärter Glycerinauszüge aus Schweinepankreas das Reduktionsvermögen von Maltoselösungen beträchtlich zunimmt, während es bei Anwendung von Amylaselösungen, die durch Kaolin- und Tonerdeadsorption gereinigt sind, konstant bleibt.

1,45 Proc. Maltosehydrat, $^m/_{30}$-Phosphat p_H = 6,0; 30°.

5 Am.-E. gekl. Glycerinextrakt in 50 ccm:

5 ccm reduzieren nach 0 Std. 5,12 ccm $^n/_{10}$-Jod
„ 24 „ 6,58 „ „

2 Am.-E. trypsinfreie Elution in 50 ccm:

5 ccm reduzieren nach 0 Std. 4,81 ccm „
„ 24 „ 4,88 „ „

[1]) H. 16, 271 (1892); Ph. Ch. 18, 426 (1895).
[2]) H. 2, 403 (1878).
[3]) Am. Soc. 38, 1877 (1916).

Digitized by Google

Die *Pankreasmaltase* wird offenbar im Laufe der Reinigungsoperationen von der Amylase abgetrennt oder zerstört. Bevor man sich der Ansicht von Sherman und Punnett anschließt, daß die Stärke von Pankreasamylase unter Bildung von Glucose abgebaut wird, sollte man ihre Versuche mit Enzymmaterial, das auf Maltose nicht einwirkt, wiederholen.

2. *Verhalten des Malz- und Pankreas-Grenzdextrins gegen verschiedene Amylasen.*

103 g trockene Kartoffelstärke wurden bei 80° mit 1500 ccm Wasser verkleistert und nach dem Abkühlen auf 50° mit 1 Pankreas-Am.-E. (maltasefreie Elution aus dem Tonerdeadsorbat; in 10 ccm etwa 15-proc. Glycerin enthalten) versetzt. Bei 40° wurde nochmals dieselbe Fermentmenge zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde, nachdem es unter Toluolzusatz 43 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt worden war, 2 Minuten aufgekocht, filtriert und bei 30° mit 25 g frischer Löwenbräuhefe der Gärung überlassen, die nach 3 Tagen beendet war. Die durch Kieselgur filtrierte, im Vakuum bei 25° auf 40 ccm eingeengte Dextrinlösung fällten wir mit 200 ccm 96-proc. Sprit, um die Fällung mit 100 ccm absolutem Alkohol und 50 ccm Äther zu entwässern. 25 g farbloses Pulver (P_2O_5-trocken).

0,9256 g zu 50 ccm gelöst drehten im 2 dm-Rohr bei 17° + 6,09° (ohne Mutarotation)

$$[\alpha]_D^{17} = +\,164^\circ \text{ (1,85-proc. Lösung).}$$

Je 10 ccm dieser Lösung reduzierten 2,36 und 2,38 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung, woraus sich für das auf Maltose = 100 berechnete Reduktionsvermögen

$$R_M = 12{,}8 \text{ ergibt.}$$

In ganz entsprechender Weise und mit gleicher Ausbeute wurde nach Verzuckerung mit zweimal 30 ccm eines durch dreistündige Extraktion von Darrmalz (1 : 3) gewonnenen Auszugs ein Restkörper gewonnen, dessen 5,000-proc. Lösung im 2 dm-Rohr bei 17° eine Drehung von + 14,94° aufwies. Je 2 ccm dieser Lösung reduzierten 1,13 und 1,10 ccm $^n/_{10}$-Jod. Es ist somit

$$R_M = 22, \qquad [\alpha]_D^{17} = 149^\circ \text{ (5-proc. Lösung),}$$

während Lintner und Kirschner[1]) nach Umfällung mit Pyridin-Alkohol

$$R_M = 22, \qquad [\alpha]_D^{18} = 178^\circ \text{ (10 Proc.),}$$

Pringsheim und Fuchs[2]) nach zweimaliger Alkoholfällung

$$R_M = 9, \qquad [\alpha]_D^{18} = 159^\circ \text{ (10 Proc.) angeben.}$$

Diese erheblichen Unterschiede lassen sich auch nicht angenähert durch einen wechselnden Gehalt beigemengter Maltose erklären.

---

[1]) Zs. Ang. 36, 119 (1923). [2]) a. a. O. und zwar S. 1765.

Digitized by Google

Die den Tabellen VII bis VIII entsprechende Fig. 3a stellt das Verhalten des „Pankreasdextrins" gegen verschiedene Amylasen dar, deren Mengen — abgesehen von der Takadiastase — so bemessen waren, daß die Anfangsgeschwindigkeiten der Hydrolysen annähernd gleich waren. Es ist auffallend, daß Pankreas- und Speichelamylase nur etwa halb soviel Zucker erzeugen als Emulsin und Malz.

Tabelle VII.

Pankreasgrenzdextrin gegen Pankreasamylase.

0,605 g Dextrin + 5 ccm $^m/_3$-Phosphat 1 : 1 + 1 ccm $^n/_2$-NaCl + 2 ccm gereinigte Amylase (0,4 Am.-E.) zu 50 ccm; 30°. Die in 5 ccm enthaltenen 0,0528 g $C_6H_{10}O_5$[1]) würden nach vollständigem Übergang in Malzzucker 3,25 ccm $^n/_{10}$-Jod verbrauchen.

Zeit (Min.)	5 ccm red. $^n/_{10}$-Jod (ccm)	Reduktionszunahme (ccm $^n/_{10}$-Jod)	Spaltung (%)	$k \cdot 10^5$
0	0,81	—	—	—
115	1,25	0,44	13,5	55
290	1,46	0,65	20,0	33
1060	1,61	0,80	24,6	10
2440	1,64	0,83	25,5	5
5220	1,66	0,85	26,2	2,5
8000	1,68	0,87	26,8	1,7
∞	[4,06]	[3,25]	[100,0]	—

Tabelle VIII.

Verzuckerung des „Pankreasdextrins" durch Speichel.

0,608 g Dextrin + 10 ccm $^m/_{15}$-Phosphat ($p_H = 6{,}0$) + 1 ccm $^n/_2$-NaCl + 1 ccm 1 : 4 verdünnter Speichel zu 50 ccm; 30°.

Zeit (Min.)	5 ccm verbr. $^n/_{10}$-Jod (ccm)	Reduktionszunahme	Spaltung (%)	$k \cdot 10^5$
0	0,80	—	—	—
330	1,30	0,50	15,2	21,8
1440	1,65	0,85	25,9	9,1
2900	1,78	0,98	29,9	5,9
∞	[4,08]	[3,28]	[100,0]	—

[1]) Hier und in den folgenden Tabellen dieses Abschnitts wurde die dem Reduktionsvermögen des Dextrins entsprechende Maltosemenge zur Berechnung der Spaltungsgrade und der Reaktionskonstanten von der Einwage in Abzug gebracht.

Digitized by Google

Tabelle IX.

Hydrolyse durch Takadiastase.

0,603 g „Pankreasdextrin" + 3 ccm 20-proc. NaH_2PO_4-Lösung + 2 ccm 0,5-proc. Fermentlösung bei 30° zu 50 ccm.

Zeit (Min.)	5 ccm verbr. $^n/_{10}$-Jod (ccm)	Reduktionszunahme	Spaltung (%)	$k \cdot 10^5$
0	0,80	—	—	—
100	1,55	0,75	12,7	59,5
300	2,12	1,32	22,4	36,9
1080	3,44	2,64	44,7	23,9
2460	4,24	3,44	58,2	15,4
5400	5,02	4,22	71,4	10,0
∞	[6,68][1])	[5,91]	[100,0]	—

Tabelle X.

Malzhydrolyse des „Pankreasgrenzdextrins".

0,608 g Substrat + 3 ccm 20-proc. NaH_2PO_4 + 6 ccm dialysierter, 6stündiger Malzauszug ad 50 ccm; 30°.

Zeit (Min.)	5 ccm red. $^n/_{10}$-Jod (ccm)	Reduktionszunahme	Spaltung (%)	$k \cdot 10^5$
0	0,79	—	—	—
70	1,16	0,37	11,3	76
275	1,43	0,64	19,5	34
1700	1,96	1,17	35,7	11
3080	2,32	1,53	46,7	8,9
5900	2,69	1,90	58,0	6,4
∞	[4,07]	[3,28]	[100,0]	—

Tabelle XI.

Abbau durch Emulsin.

0,608 g Substrat + 5 ccm $^m/_3$-Phosphat ($p_H = 6{,}0$) + 56 mg Emulsin (β-Gl.-W. = 2,5 für Salicin) bei 30° zu 50 ccm.

Zeit (Min.)	5 ccm red. $^n/_{10}$-Jod (ccm)	Reduktionszunahme	Spaltung (%)	$k \cdot 10^5$
0	0,80	—	—	—
190	1,40	0,60	18,5	47
400	1,60	0,80	24,6	31
1200	2,08	1,28	39,4	18
3080	2,44	1,64	50,5	10
∞	[4,05]	[3,25]	[100,0]	—

[1]) Für die Bildung von 100 Proc. d. Th. Glucose berechnet.

Digitized by Google

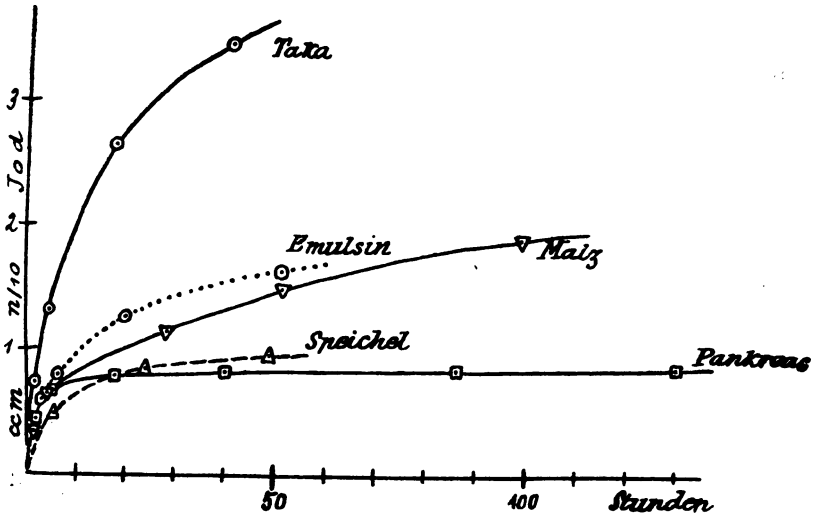


Fig. 3a.
Verzuckerung des „Pankreas-Grenzdextrins".

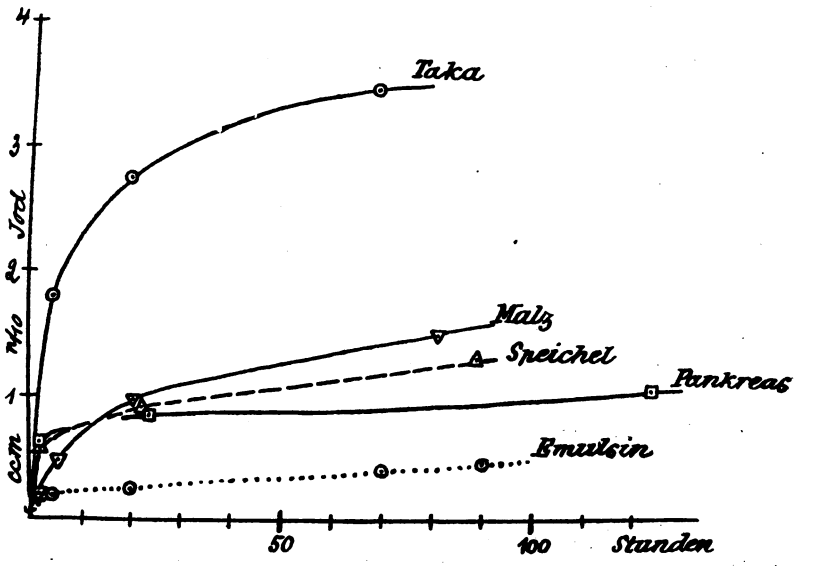


Fig. 3b.
Verzuckerung des „Malz-Grenzdextrins".

Digitized by Google

Den Einfluß der H·-Ionen auf die Emulsinhydrolyse des Dextrins stellt Fig. 4 dar. Das Reaktionsoptimum ($p_H = 5{,}3 \pm 0{,}5$) stimmt mit dem für die meisten β-Glucosidspaltungen durch Emulsin ermittelten (p_H = etwa 5) überein.

Tabelle XII.

Verzuckerung des Pankreas-Grenzdextrins durch Emulsin bei wechselnder Acidität.

10 ccm 5-proc. Dextrinlösung + 84,65 mg Emulsin (Präparat Nr. 6 der Tabelle IV von R. Willstätter und G. Oppenheimer[1]) + Puffer zu 50 ccm; 30°. Für die jodometrischen Bestimmungen dienten je 10 ccm, deren Eigenreduktion 1,53 ccm $^n/_{10}$-Jod entsprach.

p_H	Puffer in 50 ccm	Zeit (Min.)	Zunahme d. Jodverbr. (ccm)	Zunahme nach 120 Min. (interpol.)	Rel. Verzuckerungsgeschw.
3,0	8 ccm „Citrat" + 12 ccm „HCl"	90	0,07	0,08	13
		180	0,11		
3,5	5 ccm $^n/_1$-Essigsäure + 2,77 ccm $^n/_{10}$-NaOH	90	0,18	0,20	32
		180	0,23		
		1100	0,30		
4,4	5 ccm $^n/_2$-Acetatmischung	90	0,36	0,44	70
		180	0,56		
		1200	1,04		
5,2	0,4 sek. + 19,6 prim. Phosphat	90	0,55	0,63	100
		195	0,75		
		1200	1,44		
6,0	—	90	0,48	0,57	91
		165	0,60		
		1200	1,16		
6,8	10 sek. + 10 prim. Phosphat	90	0,30	0,37	59
		180	0,45		
		1200	0,83		
7,6	17,6 sek. + 2,4 prim. Phosphat	90	0,11	0,14	22
		180	0,18		
		1200	0,22		

Die Hydrolyse des „Malzgrenzdextrins" wurde unter genau gleichen Versuchsbedingungen (Aktivatoren, Acidität, Tempe-

[1]) H. 121, 129 (1922).

Digitized by Google

peratur) und mit denselben Diastasemengen geprüft, die in den voranstehenden Tabellen VII—XI beim Abbau des „Pankreasdextrins" in jedem Falle angeführt sind. Der einzige Unterschied der in Tabelle XIII mitgeteilten Versuche besteht darin, daß nur 250 mg Substrat in 50 ccm angewandt und dafür 10 ccm zur Zuckerbestimmung entnommen wurden.

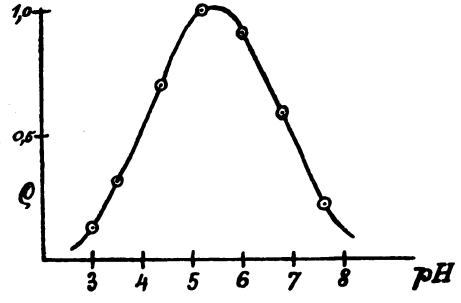


Fig. 4. Verzuckerung des Pankreas-Grenzdextrins durch Emulsin bei wechselnder Acidität.

Die Verzuckerung des „Malzgrenzdextrins" durch die in Tabelle X näher beschriebene maltasefreie, dialysierte Malzamylase ist, wie aus der nachstehenden Tabelle XIII hervorgeht, eine sehr weitgehende. Bei Wiederholung des Versuchs mit der dreifachen Enzymmenge entsprach das Reduktionsvermögen nach 5-tägiger Einwirkungsdauer 78 Proc. der theoretischen Maltosemenge. Es ist nicht möglich, diesen Befund auf eine von der Darstellung herrührende Verunreinigung des Restkörpers durch „Hefekomplement" zurückzuführen, da viele andere Malzauszüge, die lösliche Stärke mit derselben Anfangsgeschwindigkeit verzuckerten, denselben Restkörper nur bis zu 6—18 Proc. Maltose abzubauen vermochten. Wir glauben vielmehr, daß die genannte Amylaselösung besonders reich an adialysablen Aktivatoren, die aus dem Malze stammten, war.

Noch in einer anderen Hinsicht ist das Verhalten dieses Malzauszuges bemerkenswert. Die unter völlig gleichen Versuchsbedingungen gemessenen Verzuckerungsgrenzen für lösliche Stärke (85 Proc.) und für den daraus bereiteten Restkörper (78 Proc. der theoretischen Maltosemenge) sind nur wenig verschieden. Daraus ist zu schließen, daß der reaktionshemmende

Digitized by Google

Tabelle XIII.

Hydrolyse des „Malzgrenzdextrins" (Fig. 3b).

p_H	Amylase aus	Zeit (Std.)	Reduktionszunahme (ccm $^n/_{10}$-Jod)	Spaltung (%)	k
6,8	Pankreas	2	0,61	25,6	645
		24	0,83	34,9	78
		124	1,03	43,3	20
		∞	[2,38]	[100,0]	—
6,0	Speichel	$2^1/_2$	0,76	31,9	670
		$22^1/_2$	0,90	37,8	92
		$88^1/_2$	1,30	54,6	39
4,5	Aspergillus oryzae	5	1,79	37,6	410
		20	2,75	57,8	188
		69	3,46	72,8	82
		∞	[4,76][1])	[100,0][1])	—
4,7	Malz	$1^1/_4$	0,20	8,4	304
		$5^1/_4$	0,47	19,8	183
		$20^1/_2$	0,98	41,0	112
		81	1,47	62,0	52
5,1	Emulsin	4	0,19	8,0	90
		20	0,25	10,5	24
		70	0,40	16,8	11,5
		90	0,49	20,5	11

Einfluß der gebildeten Maltose auf die Lage der Verzuckerungsgrenze durchaus nicht in allen Fällen so unwesentlich ist, wie es in neuester Zeit mehrfach angenommen wird.

3. *Zur Verzuckerung der Hexosane.*

Aus einem umfangreichen Beobachtungsmaterial, welches eine theoretische Deutung der diastatischen Nachwirkungen vorbereitet und das an anderer Stelle mitgeteilt werden soll, seien zwei Versuche hervorgehoben, die auf besonders einfache Art die umstrittene Existenz amylase-aktivierender Inhaltsstoffe der Hefe beweisen und die Notwendigkeit von Affinitätsbetrachtungen im Sinne von R. Kuhn[2]) vor Augen führen.

[1]) Für die Bildung von 100 Proc. d. Th. *Glucose* berechnet.

[2]) H. **125**, 1 (1922/23).

Digitized by Google

1. Je 5 ccm 5-proc. Lösung von „Malzgrenzdextrin" wurden bei $p_H = 5{,}0$ (10 ccm $^n/_{15}$-Phosphat) mit 5 ccm dialysiertem Auszug aus Darrmalz der Löwenbrauerei auf 50 ccm gebracht; 30°.

Zunahmen des Reduktionsvermögens für je 10 ccm der Reaktionsgemische.

a) Ohne Zusatz		b) 5 ccm Toluol-autolysat (Hefe: Wasser = 1:2) der Löwenbrauerei; mit Kaolin geklärt		c) 2 ccm Toluol-autolysat (1:2) der Hefe Rasse XII; $1^1/_4$ Jahre alt	
Zeit (Std.)	ccm $^n/_{10}$-Jod	Zeit (Std.)	ccm $^n/_{10}$-Jod	Zeit (Std.)	ccm $^n/_{10}$-Jod
2	0,08	$2^1/_2$	0,11	2	0,45
17	0,30	$17^1/_2$	0,38	17	2,06
41	0,35	42	0,37	$41^1/_2$	2,31

Die Hefe XII, die schon in frischem Zustande sehr maltasearm ist und mit deren ohne Neutralisation dargestellten Autolysaten Malzzuckerspaltung überhaupt nicht erzielt werden kann, dürfte sich für die Untersuchung des „Komplements" gut eignen. Die gleichfalls stark aktivierenden Auszüge aus Löwenbräuhefe sind nicht ohne weiteres hierfür geeignet. Sie verlieren jedoch die störende Beimengung von Maltase bei längerem Stehen. Bei Behandlung mit Tonerde in neutraler Lösung oder mit Kaolin bei $p_H = 4$ (vgl. die unter b stehenden Zahlen der letzten Tabelle), büßen sie ihre Wirksamkeit vollständig ein.

2. Aus den in der Literatur vorliegenden Angaben läßt sich mit erheblicher Sicherheit der Satz ableiten: Je geringer die (an dem Einfluß der Substratkonzentration auf die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion gemessene) Affinität einer Diastase zur Stärke ist, um so früher bleibt die Verzuckerung stehen, um so niedriger liegt die Verzuckerungsgrenze.

Die Verschiedenheiten der Affinitäten, die sich z. B. aus den Untersuchungen von H. Lüers und W. Wasmund[1]) einerseits, von K. Sjöberg und E. Eriksson[2]) anderseits ergeben, sind beim Vergleich mit den für Saccharasen und Glucosidasen verschiedener Herkunft festgestellten Affinitätsunterschieden[3]) als ungewöhnlich groß zu bezeichnen. Es gibt Amylasen, deren

[1]) Fermf. 5, 199 (1921/22). [2]) H 139, 118 (1924).
[3]) H. 125, 28 (1922/23); 129, 33 (1923); 134, 224 (1923/24).

Digitized by Google

scheinbare Dissoziationskonstanten um mehr als eine Zehnerpotenz differieren:

	Konz. d. Stärkelösung, in der die Hälfte der max. Verz.-Geschw. beobachtet wurde	Verzuckerungsgrenze in % der theor. möglichen Maltosemenge
Malzamylase von H. Lüers und W. Wasmund . .	$< 0{,}03\%$	75—80
Malzamylase Nr. 7 v. K. Sjöberg u. E. Eriksson .	0,4—0,5%	40—46

Kaum geringer sind die Unterschiede, die man beobachtet, wenn ein und dieselbe Malzamylase einmal auf lösliche Stärke, das andre Mal auf einen daraus bereiteten Restkörper wirkt. Die für den folgenden Versuch angewandte Amylaselösung war aus Grünmalz der Löwenbrauerei durch 8tägige Maceration mit Toluolwasser gewonnen. Sie lieferte in 0,15—2,5-proc. Stärkelösungen in gleichen Zeiten genau gleiche Maltosemengen, sowie das von Lüers und Wasmund untersuchte Ferment. Demgegenüber wurden bei der Einwirkung auf das „Malzgrenzdextrin" die folgenden Werte erhalten:

Reduktionszunahmen für je 10 ccm Reaktionsgemisch von $p_H = 4{,}9$ bei 30°.

2,5% Substrat		0,5% Substrat		0,1% Substrat	
Zeit (Std.)	ccm $^n/_{10}$-Jod	Zeit (Std.)	ccm $^n/_{10}$-Jod	Zeit (Std.)	ccm $^n/_{10}$-Jod
18	0,97	$18^1/_2$	0,35	$18^1/_4$	0,14
40	2,03	$40^1/_2$	0,64	$40^1/_4$	0,25

III. Optische Verfolgung des raschen Stärkeabbaues.

1. Zur Methodik.

a) *Enzymlösungen.*

Lösungen von *Malz*amylase wurden gewöhnlich durch dreitägige Maceration von feingequetschtem Grün- oder Darrmalz der Löwenbrauerei mit 4 Teilen Toluolwasser bei Zimmertemperatur gewonnen und nach erschöpfender Dialyse durch Filtration durch gehärtete Filter geklärt.[1])

[1]) Vielfach wurden die Lösungen vor dem Filtrieren im Vakuum (25°) eingeengt.

Digitized by Google

Als *Pankreas*amylase dienten Glycerinauszüge aus der Bauchspeicheldrüse des Schweins, die durch Behandlung mit Tonerde und Kaolin von Trypsin und Maltase befreit waren. Die jeweils frisch bereiteten Lösungen entstammen einer Untersuchung von R. Willstätter, E. Waldschmidt-Leitz und A. R. F. Hesse über Pankreasenzyme.[1])

Das im folgenden ohne weitere Reinigung angewandte Präparat von *Taka*diastase hatte Herr Prof. H. Kumagawa Herrn Geheimrat R. Willstätter in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt. Es hydrolysierte im Gegensatz zum Malz- und Pankreasenzym Malzzucker stark.

b) *Substrate.*

Nach C. J. Lintner[2]) bereitete lösliche Stärke ist ohne weitere Vorbehandlung für die optische Verfolgung der Amylasewirkungen nicht gut geeignet. Sie läßt sich jedoch für Verzuckerungsversuche mit Pankreas- und Takadiastase verwenden, wenn man auf die Beobachtung der ersten Reaktionsstadien verzichtet und die pufferhaltige Stärkelösung bald nach Zusatz des Enzyms in einer schnell an- und ablaufenden Zentrifuge von hoher Tourenzahl (3000—5000 Minuten) klärt, was in 3—5 Minuten gelingt. Bei Anwendung von Malzamylase, deren „verflüssigende Kraft" im Vergleich mit dem Zuckerbildungsvermögen weit geringer ist als die der Fermente aus Pankreas und Aspergillus oryzae[3]), ist dieses Verfahren weniger zu empfehlen, weil das Reaktionsgemisch bis zur Ausflockung des kleinen, nicht in Lösung gehenden Stärkeanteils (1—2 Proc.) mehr Zeit beansprucht.

Für polarimetrische Messungen geeignete Lösungen erhält man durch *Elektrodialyse*[4]) *löslicher Stärke* gegen fließendes destilliertes Wasser unter Anwendung von Pergamentmembranen oder Fischblasen bei 110 Volt Klemmenspannung in etwa 12 Stunden. Es ist freilich nur eine gewisse Fraktion der Kohlehydrate, die man auf diesem Wege gewinnt.[5]) Durchschnittlich konnten durch vorsichtige Entnahme mit der Pipette bei Anwendung von 250 ccm 2-proc. löslicher Stärke „Kahlbaum" 120—150 ccm Lösung mit 1,2 Proc. Trockengehalt gewonnen werden. 40 Proc. der Stärkesubstanz schlugen sich auf dem Boden des Reaktionsgefäßes nieder (Pauli-Phänomen). Die elektrodialysierten Lösungen beginnen nach 1—2 Tagen trübe zu werden. Das Reduktionsvermögen der Stärke ließ sich durch Elektrodialyse nicht wesentlich vermindern.

*Amylose*lösungen wurden unter Benutzung des Verfahrens von H. C. Sherman und J. C. Baker[6]) durch Verkleisterung von Kartoffelstärke (Buchner & Sohn) bei 78—80°, Zusatz von 5 ccm 10-proc. Kochsalz-

---

[1]) H. **142**, 14 (1924/25). [2]) J. pr. **34**, 378 (1886).

[3]) H. C. Sherman u. A. P. Tanberg, Am. Soc. **38**, 1638 (1916).

[4]) W. Pauli, Anz. d. Akad. d. Wissensch. Wien, 25. Januar 1923; Koll.-Z. **31**, 252 (1922); Bio. Z. **152**, 355 (1924).

[5]) Vgl. M. Samec u. H. Haerdtl, Koll. Beih. **12**, 288 (1920); M. Samec u. A. Mayer, Koll. Beih. **13**, 272 (1921).

[6]) Am. Soc. **38**, 1885 (1916).

Digitized by Google

lösung auf 1 Liter 2-proc. Kleister und halbstündiges Zentrifugieren (3000 Umdrehungen/Minute) in 8—10-proc. Ausbeute bereitet und durch Elektrodialyse gereinigt. Sie reduzierten weder Fehlingsche Lösung noch Hypojodit und gaben auf Zusatz von Jod-Jodkalilösung einen tiefblauen flockigen Niederschlag.

Bei *Elektrodialyse von Glykogen* „Merck" war das Pauli-Phänomen besonders stark. 2-proc., bei 100° bereitete Lösungen verloren 80—86 Proc. ihres Gehaltes an Trockengewicht.

c) *Aufhebung der Mutarotation.*

Will man die direkte polarimetrische Verfolgung der Stärkehydrolysen mit den nach Zusatz von Alkali beobachteten Drehungswerten vergleichen, so ist dem von M. Samec[1]) untersuchten Einfluß der Alkalien auf die optische Aktivität des Polysaccharids Rechnung zu tragen. Wie die folgenden Versuche zeigen, läßt sich für den vorliegenden Zweck Sodalösung verwenden, während freies Alkali eine beträchtliche Abnahme des Drehungsvermögens bewirkt. Die Versuche 1 und 2 sind mit verschiedenen Stärkelösungen ausgeführt. Die erste Versuchsreihe wurde $^1/_4$ Stunde, die zweite 4 Stunden nach Bereitung der Lösungen polarisiert.

Zusammensetzung der Lösungen	Drehung im 2 dm-Rohr bei 17°	
	1.	2.
20 ccm lösliche Stärke „Kahlbaum" + 5 ccm Wasser	5,45°	6,64°
20 „ „ „ „ + 5 „ $^n/_{10}$-NaOH	5,40°	6,50°
20 „ „ „ „ + 5 „ $^n/_1$-NaOH	—	5,915°
20 „ „ „ „ + 5 „ 1% NH_3	5,45°	—
20 „ „ „ „ + 5 „ 2 n-Soda	5,455°	6,625°

Der Verlauf der Hydrolysen wurde in Polarisationsröhren beobachtet, die von Wasser umspült waren, das aus einem Reservoir stammte, in dem der übrige Teil des Reaktionsgemisches zur Bestimmung des Reduktionsvermögens usw. aufbewahrt wurde.[2]) Der Absolutwert der Temperatur ist in jedem der folgenden Beispiele angegeben. Die Temperaturschwankungen blieben bis zur 5stündigen Versuchsdauer durchwegs unter 0,5°.

[1]) M. Samec, Kolloid-Beih. 8, 33 (1915/16).

[2]) Bezüglich der Apparatur vgl. C. S. Hudson, Am. Soc. 30, 1564 (1908).

Digitized by Google

2. Verlauf der Mutarotation.

A. *Malzamylase.*

1. Beispiel. 200 ccm 1,8-proc. lösliche Stärke + 200 ccm nicht dialysierter, durch 3 wöchige Extraktion aktivierter Auszug aus Grünmalz (5. V. 23; 2 g NaH_2PO_4 enthaltend) ließen sich durch Zentrifugieren unter Zusatz von etwa 5 g Kaolin klären. Die direkte polarimetrische Beobachtung erfolgte im 4 dm-Rohr. Zur Aufhebung der Mutarotation wurden Proben von 20 ccm in 5 ccm 2n-Sodalösung eingetragen und im 2 dm-Rohr nach 15 Minuten polarisiert. Die in der 5. Spalte der Tabelle I angeführten Drehungswerte sind aus diesen Ablesungen durch Multiplikation mit 2,5 gewonnen, um mit den direkt beobachteten Drehungswinkeln der 2. Spalte unmittelbar vergleichbar zu sein. Die für $t = 0$ geltende Drehung ergab sich aus der einzeln bestimmten optischen Aktivität von Enzym und Substrat (+ 3,62 bzw. + 6,96°; $l = 2$ dm) zu + 10,58°. In Übereinstimmung damit drehten 10 ccm Diastase + 5 ccm 2n-Soda + 10 ccm Stärke 4,24° (2 dm; $\alpha_{ber.} = 4{,}23°$).

Tabelle XIV.

Aktivierter Malzauszug gegen lösliche Stärke; 20°.

1. Ohne Zusatz			2. Nach Sodazusatz			Mutarotation (°)
Zeit (Min.)	Drehung (°) ($l = 4$ dm)	Scheinbare Spaltung (%)	Zeit (Min.)	Drehung (°) (für $l = 4$ ber.)	Spaltung (%)	
0	10,58	—	0	10,58	—	
8	8,55	113	8,5	9,01	88	+ 0,46
14	8,56	113				
18	8,60	111				
24	8,65	108	25	8,95	91	+ 0,29
32	8,70	105				
45	8,73	103	52	8,85	96,5	+ 0,11
60	8,75	102				
85	8,77	101				
150	8,77	101	155	8,80	99,5	+ 0,03

100-proc. Maltosebildung würde einer Drehungsabnahme von 1,87° entsprechen. Der nach 150 Minuten abgelesene Wert 8,77° zeigt somit die Bildung von 96,8 Proc. der theoretischen Malzzuckermenge an[1]), während der gleichzeitig für

[1]) Unter der in Wirklichkeit nicht erfüllten Voraussetzung, daß das spezifische Drehungsvermögen des unverzuckerten Anteils dem der Stärke entspricht.

Digitized by Google

5 ccm ermittelte Jodverbrauch (4,56 und 4,57 ccm $^n/_{10}$-Lösung, wovon 1,91 ccm auf den Zuckergehalt des Malzauszuges entfallen) 95,3 Proc. Spaltung ergibt. Die scheinbaren und wirklichen Spaltungsgrade in der 3. und 6. Spalte der Tabelle haben nur als relatives Maß zu gelten. Durch Extrapolation des ansteigenden Astes der Zeit-Drehungskurve erhält man für Versuchsbeginn $\alpha = 8{,}25 \pm 0{,}05^0$, woraus für das spezifische Drehungsvermögen des ursprünglich entstandenen Malzzuckers $[\alpha]_D^{\infty} = 115 \pm 5^0$, für die Halbwertszeit der Isomerisierung etwa 15 Minuten folgt. Für frisch gelöstes β-Maltosehydrat „Merck" wurde $[\alpha]_D^{\infty}$ zu 116° bestimmt. Hudson und Yanovsky geben 112° an.

2. Beispiel. 100 ccm etwa 1,8-proc. Stärke + 10 ccm nicht dialysierter, schwach maltasehaltiger Auszug aus Darrmalz (19. V.) + 40 ccm Wasser wurden wie in Beispiel 1 behandelt. Die nach 5 Stunden mit und ohne Soda beobachteten Drehungswinkel, sowie der gleichzeitig gemessene Jodverbrauch sind in der 3., 6. und 9. Spalte der Tabelle XV als 100-proc. Umsatz verzeichnet. Der Absolutwert des Grenzabbaues beträgt jedoch nur 60 Proc. (aus der Reduktion nach Willstätter und Schudel auf die eingewogene Stärkemenge berechnet).

Tabelle XV.

Stärkehydrolyse durch Darrmalzextrakt; 18°.

1. Direkte optische Messung			2. Optisch nach Sodazusatz			2. Reduktionsvermögen		
Zeit (Min.)	Drehung (°) ($l = 4$ dm)	Scheinbare Spaltung (%)	Zeit (Min.)	Drehung (°) (für $l = 4$ ber.)	Spaltung (%)	Zeit Min.)	5 ccm verbrauchen $^n/_{10}$-Jod (ccm)	Spaltung (%)
0	10,06	—	0	10,06	—	0	korr.	—
20	8,75	111	25	9,18	74,5	32	1,80	80,5
32	8,77	109						
42	8,79	107,5	40	9,05	85,5	43	1,93	86,1
55	8,835	104						
90	8,87	101	120	8,91	97,5	85	2,05	91,5
190	8,88	100						
300	8,88	100	302	8,88	100	305	2,24	100

Die nach Aufhebung der Mutarotation optisch gefundenen Spaltungsgrade werden durch die Hypojoditmethode bestätigt. Der Vergleich des 1. und 2. Beispiels lehrt, daß die Eigenart des Reaktionsverlaufs in weitem Umfange unabhängig ist von

Digitized by Google

der Verzuckerungsgrenze, die mit verschiedenen Malzauszügen erreicht wird.

3. Beispiel. 100 ccm elektrodialysierte lösliche Stärke nach Lintner $\alpha_D = +4{,}55^0$ bei $l = 2$ dm; 1,20 Proc. Trockengehalt; 10 ccm verbrauchen 0,48 ccm $^n/_{10}$-Jod) + 50 ccm dialysierter, $3\,^1/_2$tägiger Auszug aus Grünmalz ($\alpha_D = +0{,}07^0$ für $l = 2$ dm; 10 ccm verbrauchen 0,70 ccm $^n/_{10}$-Jod) + 5 ccm 20 proc. NaH_2PO_4-Lösung; $p_H = 4{,}9$ (elektrometrisch).

Tabelle XVI.

Stärkeabbau durch dialysierte Malzamylase; 19°.

1. Polarimetrisch				2. Reduktometrisch			
Zeit (Min.)	Drehung (°) (l = 2 dm)	Drehungsabnahme (°)	Scheinbare Spaltung (%)	Zeit (Min.)	10 ccm verbr. $^n/_{10}$-Jod (ccm)	Zunahme d. Red.-Verm.	Wahre Spaltung (%)
0,0	3,05	—	—	0,0	0,54	—	—
0,5	3,03	0,02	—				
3	2,95	0,10	19	4	1,08	0,54	15,5
7	2,85	0,20	37				
12	2,75	0,30	56	12	1,92	1,38	39,5
16	2,68	0,37	69				
22	2,59	0,46	85	22	2,67	2,13	61
27	2,52	0,53	98				
35	2,43	0,62	115	32	3,29	2,75	78,5
40	2,40	0,65	120				
47	2,41	0,64	118				
59	2,47	0,58	107	60	3,72	3,18	91
75	2,49	0,56	104				
100	2,50	0,55	102	100	3,93	3,39	97
132	2,51	0,54	100				
1000	2,51	0,54	100	1000	4,04	3,50	100

Die in der 4. und 9. Spalte der Tabelle XVI angegebenen und in Fig. 5 als Ordinaten aufgetragenen, scheinbaren Umsätze sind der experimentell gefundenen Verzuckerungsgrenze von 73,3 Proc. entsprechend (für die Bildung von 100 Proc. Maltose berechnen sich 4,78 ccm $^n/_{10}$-Jod) mit 0,733 zu multiplizieren, um den absoluten Betrag der Verzuckerung in Prozent zu erhalten.

Wie durch Natriumcarbonat, so stellt sich auch beim Erhitzen das Zuckergleichgewicht rasch ein: Nach 37 und 50 Mi-

Digitized by Google

nuten wurden 20 ccm des Reaktionsgemisches für etwa 10 Minuten ins siedende Wasserbad getaucht und nach dem Erkalten auf 50 ccm verdünnt. Im 4 dm-Rohr betrug α_D 2,06

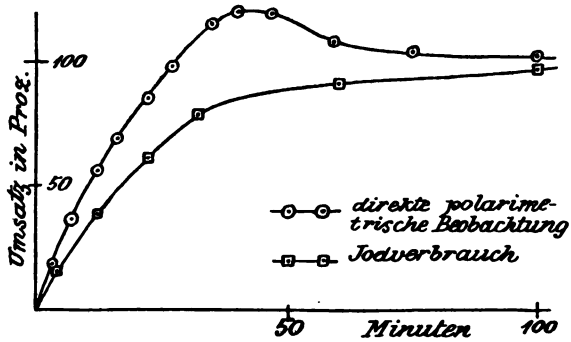


Fig. 5. Verzuckerung löslicher Stärke durch Malzdiastase.

bzw. 2,04°, was ohne Verdünnung bei $l = 2$ dm 2,57 bzw. 2,55° ergeben würde. Durch Interpolation der Drehungskurve für 37 und 50 Minuten findet man 2,41 bzw. 2,43°, so daß die Mutarotation aufwärts 0,16 und 0,12° beträgt. Die nach dem Erhitzen optisch bestimmte Spaltung ergibt sich zu 89 bzw. 92,5 Proc. gegenüber 82 und 90 Proc., die man durch Interpolation der Reduktionskurve für diese Zeiten erhält. Der geringe Unterschied mag auf das nicht momentane Gelingen der Diastasezerstörung durch Erhitzen zurückzuführen sein.

Als *4. Beispiel* sei ein mit Amylose ausgeführter Versuch mitgeteilt, bei dem die Zuckerbildung nach G. Bertrands Methode verfolgt wurde.

50 ccm elektrodialysierte Amylose ($\alpha_D^{17} = +8{,}00°$ für $l = 2$ dm; 2,12 Proc. Trockengehalt; $[\alpha]_D^{17} = +189°$) + 16 ccm Malzamylase (durch Einengen von 160 ccm Adialysat eines 3 tägigen Grünmalzauszuges gewonnen; $^n/_{50}$-Acetat von p_H 5,2 enthaltend; α (2 dm) = + 0,04°).

Die nach 200 Minuten tatsächlich gebildete Zuckermenge entsprach 71,3 Proc. der Theorie. Von der 25. Minute an nahmen die Reduktionswerte noch um 10 Proc. zu, während sich gleichzeitig der optisch ermittelte Spaltungsgrad (4. Spalte der Tab. XVII) um 20 Proc. verringerte. Halbwertszeit der Mutarotation: etwa 20 Minuten. Für $t = 0$ läßt sich α_D zu $4{,}0 \pm 0{,}2°$ extrapolieren. Daraus folgt für das spezifische

Digitized by Google

Tabelle XVII.

Verzuckerung von Amylose, optisch und reduktometrisch gemessen; 17°.

1. Polarisation				2. Reduktion Fehlingscher Lösung			
Zeit (Min.)	Drehung (°) ($l = 2$ dm)	Drehungsabnahme (°)	Scheinb. Spaltung (%)	Zeit (Min.)	mg Cu aus 5 ccm	Maltoseanhydrid (mg)	Wahre Spaltung (%)
0	6,06	—	—	0	—	—	—
2	4,74	1,32	90,5				
3,5	4,54	1,52	104				
5	4,48	1,58	108				
7	4,42	1,64	112	10	56,5	51,4	85
15	4,32	1,74	119				
20	4,30	1,76	120,5	25	59,7	54,4	90
30	4,33	1,73	118,5				
40	4,39	1,67	114	45	63	57,5	95
50	4,44	1,62	111				
60	4,50	1,56	107	75	64,3	58,7	97
87	4,55	1,51	103				
120	4,59	1,47	101	125	65	59,3	98
200	4,60	1,46	100	202	66,3	60,5	100

Drehungsvermögen des primär gebildeten Disaccharidmonohydrates $107 \pm 5°$.

Aus zwei weiteren, analog ausgeführten Versuchen wurde auf gleiche Weise für $[\alpha]_D$ $112 \pm 5°$ und $114 \pm 5°$ berechnet in Übereinstimmung mit dem für β-Maltose geltenden Wert.

B. *Pankreasamylase.*

1. Beispiel. 50 ccm 2-proc. lösliche Stärke „Kahlbaum" + 4 ccm 0,2 n-Phosphat 1 : 1 ($p_H = 6{,}8$) + 1 ccm 10-proc. Kochsalzlösung + 10 ccm Pankreasdiastase (2,5 Am.-E. enthaltend) wurden nach 5 Minuten langer Einwirkung bei 18,5° unter Zusatz von 5 ccm einer 10-proc. $Al(OH)_3$-Suspension und so viel Essigsäure, daß p_H 3,9 erreicht wurde (Gesamtvolumen nunmehr 75 ccm) zentrifugiert, wodurch die Enzymwirkung sofort zum Stillstand kam. 5 ccm des geklärten Reaktionsgemisches verbrauchten nämlich 12 Minuten nach Beginn des Versuches 2,93, nach 82 Minuten 2,97 und nach 100 Minuten 2,95 ccm $^n/_{10}$-Jod. Bei Berücksichtigung des Reduktionsvermögens der Enzymlösung (0,665 ccm = 0,52 ccm $^n/_{10}$-Jod) wurde eine Verzuckerung von 53,1 Proc. erreicht (ber. auf die eingewogene Menge trockener Stärke unter Vernachlässigung etwaiger Adsorptionsverluste bei

Digitized by Google

der Behandlung mit Tonerde). Trotz des konstanten Gehalts an reduzierendem Zucker verringerte sich das Drehungsvermögen bedeutend.

Zeit (Min. vom Beginn d. Vers. an ger.)	Drehung im 4 dm-Rohr (°)
0	[6,70]
10	6,33
15	6,24
25	6,08
45	5,90
80	5,75
1000	5,58

Die Hypojoditmethode ergibt 0,875 Proc. Malzzuckerhydrat, wonach vom optischen Endwert der Lösung (5,56°) 4,75° auf α,β-Maltose entfallen. Nach Hudson und Yanovsky würde eine gleich konzentrierte Lösung von α-Maltose 1,10° stärker nach rechts drehen. Der gesamte (extrapolierte) Drehungsabfall beträgt 1,14°. Es stimmt dies mit der Annahme überein, daß durch das Pankreasenzym das Disaccharid aus der Stärke in α-Form entbunden wird. Es bleibt jedoch noch zu prüfen, in welchem Ausmaße höher molekulare reduzierende Kohlehydrate am Ablauf der Mutarotation beteiligt sind. Die Halbwertszeit der Isomerisierung beträgt im vorliegenden Beispiel etwa 20 Minuten, was innerhalb der Versuchsfehler mit den (unter A) für die durch Malzamylase freigelegte β-Maltose mitgeteilten Werten übereinstimmt. Theoretisch müssen sich α- und β-Form eines Zuckers genau gleich schnell umlagern. In der vorliegenden Untersuchung ist jedoch der Acidität und dem Neutralsalzgehalt der Lösungen, die die Mutarotation wesentlich beeinflussen, noch nicht genügend Rechnung getragen worden, um einen eingehenderen Vergleich der Reaktionskonstanten, die sich für die Umlagerungen ergeben, zu rechtfertigen.

2. Beispiel. 300 ccm 2-proc. lösliche Stärke ($[\alpha]_D = +202°$) + 20 ccm $^m/_{30}$-Phosphat von p_H 6,0 + 12 Am.-E. in 50 ccm verdünnter trypsinfreier Glycerinlösung ließen sich ohne Zusatz in 8 Minuten klären. Bei gleicher Acidität konnte keine Maltasewirkung festgestellt werden:

5 ccm 10-proc. Maltosehydrat + 3 ccm $^m/_3$-Phosphat + 2 ccm Enzym zu 50 ccm; 30°.

5 ccm reduzieren nach 1 Min. 2,86 ccm $^n/_{10}$-Jod.
„ 3960 „ 2,88 „ „

Digitized by Google

Die in Tabelle XVIII mitgeteilten Drehungen und die Reduktionswerte der 8. Spalte sind bereits unter Berücksichtigung folgender Daten korrigiert:

	Drehung im 2 dm-Rohr	10 ccm red. $^n/_{10}$-Jod
Enzym	— 0,07	0,40 ccm
Substrat	+ 8,08	8,95 „

Das gleiche gilt für die Drehungswinkel der 5. Spalte, die nach dem Eintragen von 20 ccm Verzuckerungsgemisch in 5 ccm 2n-Na_2CO_3 im 2 dm-Rohr beobachtet wurden. Sie sind überdies (unter Berücksichtigung der Verdünnung) auf $l = 4$ dm umgerechnet. Der Grenzabbau, jodometrisch nach 1060 Minuten bestimmt, betrug 84 Proc., nach 3040 Minuten 88 Proc. der theoretischen Maltosemenge.

Die Differenzen der in der 2. und 5. Spalte der Tabelle XVIII verzeichneten Drehungen sind in Fig. 6 als Funktion der Zeit aufgetragen.

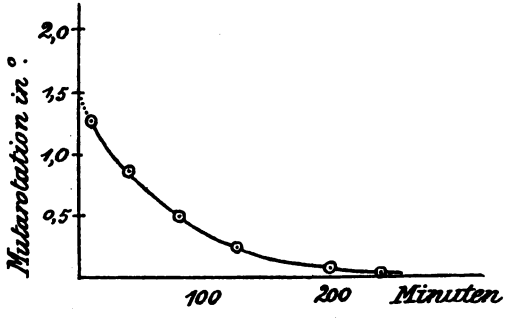


Fig. 6. Mutarotation bei Hydrolyse durch Pankreasferment.

Von 250 Minuten an war keine Mutarotation mehr zu erkennen, obwohl die Reaktion noch immer langsam fortschritt. Dieser Zeitpunkt, bei

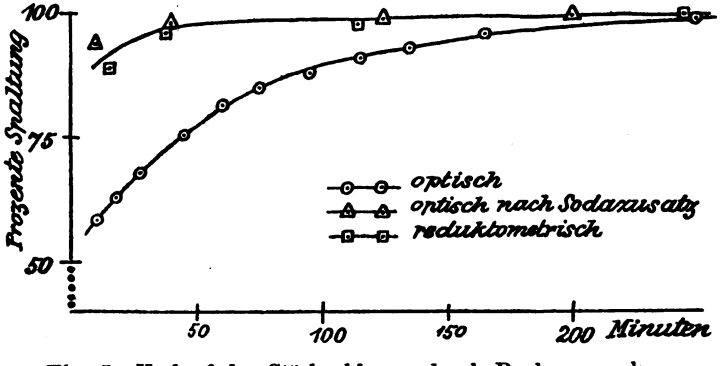


Fig. 7. Verlauf des Stärkeabbaues durch Pankreasamylase.

Digitized by Google

dem 69 Proc. der theoretischen Maltosemenge gebildet waren, wurde für den Vergleich der relativen wahren und scheinbaren Spaltungsgrade gewählt, der in Fig. 7 dargestellt ist.

Tabelle XVIII.

Stärkeabbau durch maltasefreies Pankreasferment; 16,5°.

1. Direkte Polarisation			2. Polarisation nach Aufhebung der Mutarotation			3. Reduktionswert		
Zeit (Min.)	Drehung (°) (l = 4 dm)	Scheinb. Spaltung (%)	Zeit (Min.)	Drehung (°) (für l = 4 ber.)	Spaltung (%)	Zeit (Min.)	5 ccm red. $^n/_{10}$-Jod (ccm; korr.)	Spaltung (%)
0	[13,08]	—	0	13,08	—			
10	11,10	58,3	10	9,85	94,2			
18	10,95	62,7				15	3,07	89,0
28	10,78	67,7				38	3,30	95,6
45	10,52	75,3	40	9,73	97,7			
60	10,31	81,5						
75	10,20	84,7						
95	10,10	87,7	80	9,71	98,2			
115	9,98	91,2				115	3,37	97,7
135	9,92	92,9	125	9,69	98,8			
165	9,82	95,8						
200	—	—	200	9,65	100			
255	**9,68**	**100,0**	**240**	**9,65**	**100**	**245**	**3,45**	**100**
315	9,62	—						
1060	9,35	—	1080	9,35	—	1070	4,20	—
1600	9,34	—						
3400	9,33	—	3050	9,32	—	3040	4,40	—

Die optisch nach Sodazusatz und die jodometrisch bestimmten Umsätze stimmen anfangs innerhalb der möglichen Versuchsfehler überein. Diese Übereinstimmung geht jedoch in den späteren Stadien der Versuche verloren, indem das Reduktionsvermögen stärker zunimmt als dem Drehungsabfall entsprechen würde. Nach 50 Stunden waren z. B. optisch 106 Proc., jodometrisch dagegen 127 Proc. gespalten (in dem oben willkürlich gewählten relativen Maße ausgedrückt). Bei t = 250 Minuten enthielt die Lösung 1,24 Proc. $C_{12}H_{22}O_{11}.H_2O$ (mit Hypojodit bestimmt). Dieser Menge α,β-Maltose entspricht bei l = 4 dm

Digitized by Google

ein Drehungswert von 6,48°, während die äquivalente Menge des α-Zuckers nach Hudson 8,00° drehen würde. Diese Differenz von 1,52° entspricht nun genau dem Maximalwert der Mutarotation, den man nach Fig. 6 für $t = 0$ extrapoliert, nämlich 1,50 ± 0,05°. Halbwertszeit 40—50 Minuten.

3. Beispiel. 100 ccm Glycerinauszug aus Schweinepankreas (mit 4 Teilen Wasser geklärt, schwach maltasehaltig) + 100 ccm Stärkelösung; 18,0 ± 0,3°.

	Drehung ($l = 2$)	5 ccm verbr. $^n/_{10}$-Jod
Enzym	— 0,22	2,27
Lintner-Stärke . . .	+ 6,66	0,20

10 ccm Enzym + 5 ccm 2n-Soda + 10 ccm Stärke drehen + 2,66° ($l = 2$).

Tabelle XIX.

Hydrolyse von Lintner-Stärke durch rohe Pankreasamylase.

1. Optisch		2. Optisch nach Sodazusatz			3. Jodometrisch		
Zeit (Min.)	Drehung (°) $l = 4$ dm	Zeit (Min.)	Drehung (°) (für $l = 4$ ber.)	Mutarotation (°)	Zeit (Min.)	5 ccm red. $^n/_{10}$-Jod (ccm; korr.)	Red.-Wert in Drehung für $l = 4$ umger.
0	6,44	0	6,44	—			
10	5,96				6	2,00	5,00
13	5,88	14	5,25	− 0,60			
16	5,803						
22	5,705						
29	5,795	30	5,13	− 0,66	32	2,40	4,71
37	5,703	46	5,08	− 0,49			
50	5,50				65	2,46	4,67
71	5,31	70	4,97	− 0,34			
88	5,20	98	4,70	− 0,25			
140	4,94						
164	4,85				165	2,66	4,52
200	4,78	200	4,90	− 0,08			
260	4,65				260	2,74	4,46
290	4,585						
355	4,51	358	4,50	− 0,01	400	2,92	4,34
420	4,41						
645	4,25						
1380	3,99	1400	4,00	− 0,01	1400	3,40	3,99
1800	3,95				1600	3,46	—

Digitized by Google

Die in der 5. Spalte von Tabelle XIX angegebene Mutarotation gilt für die Zeiten der 3. Spalte. Zur graphischen Darstellung dieser Tabelle (Fig. 8) wurden die Reduktionswerte in Drehungsgrade umgerechnet und zwar derart, daß nach etwa 24 Stunden die Zunahme des Jodverbrauchs dem Drehungsabfall gleichgesetzt wurde.

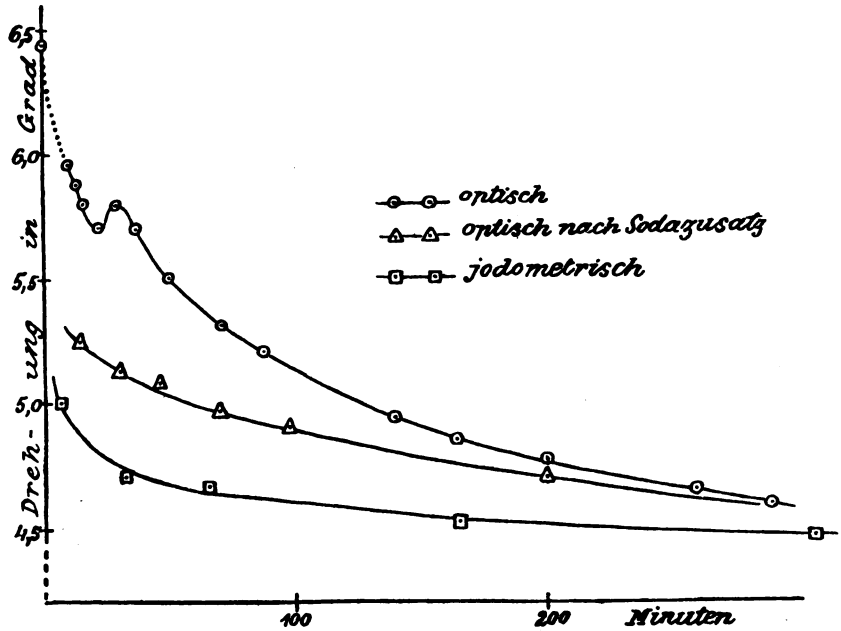


Fig. 8. Vergleich der Reduktions- und Drehungswerte bei Hydrolyse durch Pankreasdiastase.

Vernachlässigt man die auffallenden Drehungswerte bis zur 30. Minute, so findet man als Mutarotation für $t = 0$: $1{,}2 \pm 0{,}1°$ (bezügl. des Extrapolierungsverfahrens vgl. Fig. 6). Legt man den Jodverbrauch von 3,00 ccm (von der entsprechenden Zeit an ist keine Mutarotation mehr zu erkennen) der Berechnung von $[\alpha]_D$ der labilen Zuckerform zugrunde, so findet man nach dem im 2. Beispiel genauer erörterten Verfahren $[\alpha]_D^{18} = 154 \pm 5°$. Dieser Wert ist offenbar infolge der verhältnismäßig geringen Fermentmenge, die zu diesem Versuch angewandt wurde, etwas zu niedrig. Bei fortschreitender Reaktion wird nämlich die Differenz zwischen direkter Beobachtung und der Polarisation nach Sodazusatz wegen der Neubildung von Zucker zeitlich langsamer abnehmen, als wenn die Zuckermenge konstant bliebe.

Digitized by Google

Die dadurch bedingte Verflachung der Mutarotationskurve muß überdies eine Vergrößerung der Halbwertszeit der Isomerisierung bewirken.

Worauf die auffallende, bei Wiederholung der Versuche quantitativ wiedergefundene Erscheinung beruht, daß der jodometrisch berechnete Umsatz bei verschiedenen Darstellungen des Enzyms bald erheblich größer ist als dem Drehungsvermögen nach Sodazusatz entspricht (Beispiel 3 und Fig. 8), bald mit ihm übereinstimmt (Beispiel 2 und Fig. 7) oder sogar hinter ihm zurückbleibt (wenn man z. B. die relativen Umsätze in Tabelle XVIII auf einen späteren Zeitpunkt als 250 Minuten bezieht), wurde noch nicht näher untersucht. Ähnliche Differenzen wurden auch bei der Hydrolyse durch Malzamylasen beobachtet. Die Ansicht von H. T. Brown und G. H. Morris[1]), daß Drehungs- und Reduktionswerte bei der Amylolyse immer in einem konstanten Verhältnis stehen und daß Abweichungen von dieser Regel, wie sie vielfach beobachtet wurden, auf Vernachlässigung der Mutarotation zurückzuführen seien, läßt sich somit nicht mehr verteidigen. Es ist daran zu erinnern, daß auch das spezifische Drehungsvermögen der Restkörper, die von verschiedenen Autoren nach Erreichung gleicher Verzuckerungsgrenzen mit Malzenzym gefunden wurden, überaus verschieden ist.

Das Ansteigen der Drehung in Fig. 8, das zwischen der 20. und 30. Minute gefunden wurde, scheint in den vorangehenden Beispielen der Beobachtung entgangen zu sein, weil bei Vornahme der ersten Ablesung (nach 10 Minuten) bereits mehr als die Hälfte des Hauptdrehungsabfalls erfolgt war. Der Effekt konnte nämlich bisher nur zwischen $^1/_4$ und $^1/_2$ der gesamten Drehungsänderung beobachtet werden. Am bequemsten läßt sich die Anomalie der Drehungskurve bei Anwendung elektrodialysierter Substratlösungen verfolgen, wie sie für das

4. und 5. Beispiel dienten:

a) 20 ccm lösliche Stärke ($\alpha = +4{,}15°$ bei $l = 1$) + 2 ccm Acetatgemisch + 10 ccm Pankreasamylase (etwa 1 Am.-E.) wurden auf 18,5° vorgewärmt und gleich nach dem Vermischen ins Polarisationsrohr ($l = 2$) von gleicher Temperatur gefüllt; $p_H = 5{,}3$ (color.).

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

b) 20 ccm 1,2 proc. Amylose + 1 ccm 0,2n-Phosphat 1:1 + 1 ccm 10-proc. NaCl + 10 ccm einer anderen maltasefreien Elution von Amylase (etwa 2,5 Am.-E.); 19°.

a) Stärke		b) Amylose	
Zeit (Min.)	Drehung (°)	Zeit (Min.)	Drehung (°)
0	[5,17] ber.	0	[2,95] ber.
2	4,75	1	2,77
4	4,55	2	2,68
5	4,50	3	2,63
6	4,55	4	2,70
7	4,59	6	2,68
10	4,56	9,5	2,63
13	4,52	13	2,60
22	4,40	17	2,565
30	4,35	20	2,54
39	4,30	23	2,52
50	4,25	30	2,495
270	3,80	36	2,465
		45	2,44
		58	2,415
		80	2,385
		103	2,36
		150	2,325

Die erste der beiden Versuchsreihen, ist in Fig. 9 dargestellt. Das Drehungsminimum liegt bei $t = 5$ Minuten. In der zweiten Versuchsreihe mit etwa doppelter Enzymkonzentration war dieser Punkt schon nach 3 Minuten erreicht.

Die größten Absolutwerte für den intermediären Drehungsanstieg wurden in weiteren Versuchen mit Amylose im 4 dm-Rohr gemessen, nämlich 0,18 und 0,19° bei 6,03° Anfangsdrehung zwischen 3 und 7 Minuten Reaktionsdauer (18,5°).

6. Beispiel. Glykogenspaltung. 100 ccm 0,36-proc. elektrodialysierte Glykogenlösung + 20 ccm 0,2n-Phosphat ($p_H = 6{,}8$) + 4 ccm 10-proc. NaCl + 40 ccm, mit 4 Teilen Wasser geklärter, roher Glycerinauszug aus Schweinepankreas.

	Drehung im 2 dm-Rohr	5 ccm verbr. $^n/_{10}$-Jod
Enzym	− 0,15°	0,10 und 0,11 ccm
Substrat	+ 1,50°	5,15 und 5,15 „

Digitized by Google

Der zeitliche Verlauf des Drehungsabfalls ist, wie aus Fig. 9 hervorgeht, bei Anwendung von Glykogen fast derselbe

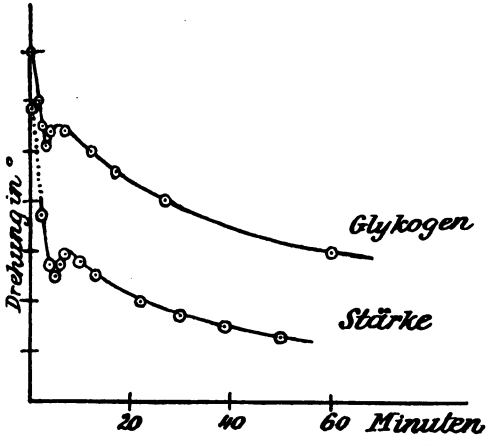


Fig. 9. Abbau elektrodialysierter Glykogen- und Stärkelösungen durch Pankreasferment.

Die Einheit der Ordinate ist für die Stärkekurve 0,2°.
„ „ „ „ „ „ „ Glykogenkurve 0,1°.

wie bei Anwendung von Stärke. Der Drehungsanstieg vollzog sich zwischen der 3. und 5. Minute. Die Zuckerbildung, jodometrisch gemessen, ist in der 5.—7. Spalte der folgenden Tabelle XX verzeichnet. Trotz der großen Fermentmenge waren nach 240 Minuten erst 41 Proc. der theoretischen Maltosemenge gebildet.

C. *Takadiastase.*

Mit dem zur Verfügung stehenden Präparat von Takadiastase (vgl. S. 45) gelang es nicht, die allerersten Stadien der raschen Stärkeverzuckerung optisch zu verfolgen. Es ist aus diesem Grunde noch ungewiß, ob die bei Anwendung von Pankreasamylase beobachtete Anomalie, nämlich der intermediäre Drehungsanstieg, auch bei der Hydrolyse durch Aspergillusferment, so wie es auf Grund der im theoretischen Teil gegebenen Erörterungen zu erwarten ist, stattfindet. Die folgenden Beispiele lassen jedoch mit aller Schärfe erkennen, daß die gebildete Maltose abwärts mutarotiert, daß es sich somit um α-Maltose handelt. Es ist freilich zu berücksichtigen, daß auch die an die Amylolyse im engeren Sinne sich anschließende

Digitized by Google

Tabelle XX.

Glykogenhydrolyse durch Pankreasferment; 20°.

Zeit (Min.)	Drehung (°) (l = 4 dm)	Drehungsabnahme (°)	Scheinb. Spaltung (%)	Zeit (Min.)	20 ccm verbr. $^n/_{10}$-Jod (ccm; korr.)	Wahre Spaltung (%)
0	[1,69]	—	—			
2,0	1,60	0,09	18	1	0,32	29
2,5	1,55	0,14	28			
3,3	1,51	0,18	35	3	0,48	43
4,0	1,54	0,15	29			
7,0	1,54	0,15	29	6	0,64	57
12	1,50	0,19	37			
17	1,46	0,23	45	15	0,80	72
27	1,40	0,29	57			
60	1,30	0,39	77	45	0,96	86
120	1,25	0,44	86	120	1,04	93
180	1,20	0,49	96			
∞	1,18	0,51	100	240	1,12	100

Spaltung der Maltose durch die in der Takadiastase vorhandene Maltase zur Bildung eines α-Zuckers führt. Die maltatische Wirksamkeit des angewandten Präparats war jedoch so schwach, daß die Größenordnung der Mutarotation dadurch nicht beeinflußt worden sein kann. Trotzdem wird mit Rücksicht auf den Maltasegehalt von der Berechnung des spezifischen Drehungsvermögens der primär entstehenden Modifikation der Maltose Abstand genommen.

1. Beispiel. 100 ccm 2-proc. elektrodialysierte Stärkelösung (aus Lintnerstärke) + 50 ccm 0,5-proc. Lösung von Takadiastase (2,5 ccm 20-proc. NaH_2PO_4-Lösung enthaltend; p_H = 4,91) wurden zentrifugiert und nach 15 Minuten in den Thermostaten von 20,0 ± 0,2° gebracht.

10 ccm Stärke + 5 ccm 2n-Soda: α_D = + 5,45° (l = 2 dm),
Enzymlösung: α_D = − 0,12° (l = 2 dm).

5 ccm Stärke reduzierten 0,25 ccm, 5 ccm Enzym reduzierten 0,38 ccm 0,0972n-Jod.

Maltasewirkung des Takapräparates bei p_H = 4,9 und 30°: 10 ccm der angeführten gepufferten Fermentlösung (0,5 Proc.) + 10 ccm etwa 5-proc. Lösung von Maltosehydrat. Es wurden je 5 ccm Reaktionsgemisch mit 1 ccm 2n-Sodalösung gestopt und im 2 dm-Rohr polarisiert.

1 Min.: + 4,88°, 15 Min.: + 4,82°, 95 Min.: + 4,55°, 205 Min.: + 4,27°.

Digitized by Google

Tabelle XXI.

Verzuckerung elektrodialysierter Stärke durch Takadiastase.

1. Direkte Polarisation		2. Polarisation nach Sodazusatz[1])			3. Reduktionswerte		
Zeit (Min.)	Drehung (°) (l=4 dm)	Zeit (Min.)	Drehung (°) (für l=4 ber.)(korr.)	Mutarotation (°)	Zeit (Min.)	5 ccm red. $^n/_{10}$-Jod (ccm; korr.)	Spaltung in % der theor. Glucosemenge
0	[10,82]	0	10,80	—	0	0,00	—
20	9,30	8	9,30	—	4	1,76	21,4
22,5	9,15	21,5	8,73	− 0,48	23,5	2,93	35,6
24,5	9,10						
31	8,91	32	8,49	− 0,40			
38,5	8,73						
51	8,50	62,5	8,01	− 0,29	57	3,29	40,0
64	8,27						
72	8,12						
88	7,86						
97	7,80	102	7,53	− 0,21	104	3,89	47,2
112	7,61						
145	7,18						
330	6,15	331	6,08	− 0,07	330	4,85	59,0
385	5,92						
540	4,95						
48 Std.	4,40	48 Std.	4,39	− 0,01	24 Std.	6,92	84,1

Die Wiederholung des ersten Beispiels mit doppelter Fermentmenge und ein gleichartig ausgeführter Versuch mit elektrodialysierter Amyloselösung von 1,28 Proc. Trockengehalt führten zu demselben Ergebnis.

2. Beispiel. Ein von Parke, Davis u. Co., Detroit, stammendes Takapräparat, von dem wir 500 mg auf 25 ccm elektrodialysierte lösliche Stärke ohne Pufferzusatz bei 20° einwirken ließen, erniedrigte in 15 Minuten die Drehung des Reaktionsgemisches von 6,28° auf 5,36° (l = 2 dm). Auf Zusatz von 2 Tropfen 2 n-Na_2CO_3-Lösung sank die Drehung sofort auf 4,27°. Von dieser Drehungsänderung entfielen 0,33° auf die Änderung der optischen Aktivität der im Fermentmaterial enthaltenen Proteine, so daß die *Mutarotation 0,76° abwärts* betrug.

IV. Hemmung der Amylasen durch stereoisomere Zuckerarten.

Der Einfluß der Spaltprodukte und anderer Zuckerarten auf die Geschwindigkeit des enzymatischen Stärkeabbaus war

[1]) Je 10 ccm mit 5 ccm 2n-Soda gestopt und im 2 dm-Rohr polarisiert.

Digitized by Google

lange Zeit vielumstritten. Eine entscheidende Klärung brachte erst die Untersuchung von A. Wohl und E. Glimm[1]), in welcher der Nachweis geführt wurde, daß durch Zuckerzusatz nur die Geschwindigkeit der Maltosebildung (gemessen an der Zunahme der Reduktionswerte), nicht aber die Spaltungsgeschwindigkeit (gemessen am Verschwinden der Jodreaktion) verlangsamt wird.

Alle folgenden Messungen beziehen sich aus diesem Grunde nur auf die Beeinflußbarkeit der *Zuckerbildung*, die am Beispiel der Malzamylase in den letzten Jahren auch von H. Lüers und W. Wasmund[2]) und von K. Sjöberg[3]) unter Berücksichtigung der Wasserstoffzahl näher untersucht wurde. Das unterschiedliche Verhalten von α- und β-Zuckern, das aus den nachstehenden Tabellen hervorgeht, scheint noch in keinem Falle beschrieben worden zu sein. Dasselbe gilt für die vergleichende Prüfung von Amylose und Amylopektin gegenüber verschiedenen Amylasen in Gegenwart von Glucose und Maltose.

Die Bereitung von Amylose und Amylopektin ist im III. Kap. des experimentellen Teils (1, b) beschrieben worden. Der Trockengehalt der Lösungen wurde wie für die Versuche der voranstehenden Kapitel in jedem Falle durch vorsichtiges Eindunsten gemessener Proben auf dem Wasserbade und Trocknung des Rückstandes über P_2O_5 bei etwa 0,1 mm bis zur Gewichtskonstanz ermittelt, was in der Regel 2—3 Tage in Anspruch nahm. Durch Verdünnen mit der berechneten Menge Wasser wurden dann Lösungen der Kohlehydrate von gewünschtem Gehalt dargestellt.

Die angewandte *α-Glucose* war Traubenzucker puriss. Merck, wasserfrei, für Injektionen ($[\alpha]_D^{20} = +110^0$ für $c = 2{,}5$ Proc.).

Die daraus nach R. Behrend[4]) gewonnene *β-Glucose*, die von anhaftendem Pyridin sorgfältig zu befreien ist, zeigte bei wiederholter Prüfung unter denselben Bedingungen $[\alpha]_D^{20} = +19{,}0$ bis $19{,}4^0$.

Lösungen von *α,β-Maltose* wurden aus Malzzucker puriss. Merck, der annähernd reines β-Hydrat darstellt ($[\alpha]_D^{20} = +116^0$ für $c = 2$ Proc., statt $[\alpha]_D^{20} = +112^0$), in der Hitze bereitet

---

[1]) Bio. Z. 27, 349 (1910).
[2]) H. 131, 116 (1923).
[3]) Fermf. 5, 169 (1921/22).
[4]) A. 353, 106 (1907).

Digitized by Google

und vor Gebrauch mindestens 3 Stunden im Thermostaten bei Versuchstemperatur aufbewahrt.

1. *Malzamylasen.*

Tabelle XXII.

Hemmung von Malzamylase durch die stereoisomeren Formen von Glucose und Maltose (Fig. 10a und 10b).

Amylase aus *Grünmalz der Löwenbrauerei* (25. V. 23); Extraktionsdauer 3 Tage. Je 25 ccm 2-proc. *lösliche Stärke* + 5 ccm dialysierte Enzymlösung + 10 ccm $^{m}/_{15}$ prim. Phosphat zu 50 ccm; p_H = 4,6—4,8 (color.); 20,0°. Zur Reduktionsbestimmung dienten je 5 ccm.

Zeit (Min.)	ccm $^{n}/_{10}$-Jod-verbrauch	Reduk.-zunahme (ccm)	Spaltung (%)	Zeit (Min.)	ccm $^{n}/_{10}$-Jod-verbrauch	Reduk.-zunahme (ccm)	Spaltung (%)
			A. Ohne Zusatz.				
0,0	0,05	0,00	—	0,0	0,08	0,00	—
1,2	0,29	0,24	7,9	1,3	0,29	0,21	6,9
12,5	1,29	1,24	40,7	12,7	1,30	1,22	40,0
25,0	1,81	1,76	57,7	25,0	1,88	1,80	59,0
			B. 2 g α-Glucose.				
0,0	22,01	0,00	—	0,0	21,76	0,00	—
1,3	22,25	0,24	7,9	1,2	21,98	0,22	7,2
12,4	23,19	1,18	38,7	12,7	22,82	1,16	38,1
24,9	23,62	1,61	52,7	25,1	23,31	1,55	50,9
			C. 2 g β-Glucose.				
0,0	21,20	0,00	—	0,0	21,44	0,00	—
1,2	21,36	0,16	5,3	1,3	21,54	0,10	3,3
12,5	21,92	0,72	23,6	12,6	22,27	0,83	27,2
25,0	22,23	1,03	33,8	24,9	22,58	1,14	37,4
			D. 2 g α,β-Maltose.				
0,0	11,06	0,00	—	0,0	11,20	0,00	—
1,2	11,21	0,15	4,9	1,3	11,35	0,15	4,9
12,5	11,86	0,80	26,2	12,5	12,10	0,90	29,5
25,1	12,26	1,20	39,4	24,9	12,28	1,08	35,4
			E. 2 g β-Maltose.				
0,0	11,18	0,00	—	0,0	10,96	0,00	—
1,2	11,28	0,10	3,3	1,4	11,06	0,10	3,3
12,3	11,78	0,60	19,7	12,5	11,46	0,50	16,4
25,1	12,10	0,92	30,2	25,0	11,79	0,83	27,2

Digitized by Google

Mit zunehmender Versuchsdauer wird der Unterschied zwischen den einzelnen Modifikationen der Glucose einerseits, denen der Maltose anderseits infolge der Mutarotation immer geringer. Vergleicht man die nach 12,5 Minuten beobachteten Spaltungsgrade der voranstehenden Tabelle XXII, so ergeben sich folgende Mittelwerte:

Ohne Zusatz	α-Glucsoe	β-Glucose	α,β-Maltose	β-Maltose
40%	38%	25%	28%	18%

α-Glucose verzögert also innerhalb der Versuchsfehler die Stärkehydrolyse, die durch die angeführte Malzamylase bewirkt wird, nicht und es folgt aus dem Vergleich von α,β- und von β-Maltose, daß dies auch für α-Maltose zutreffen muß.

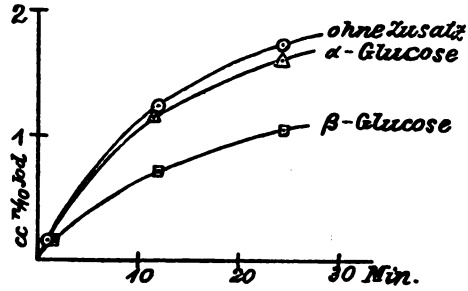


Fig. 10a.

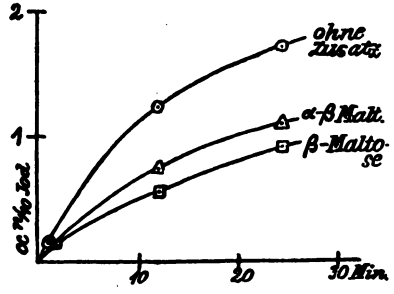


Fig. 10b.

Dasselbe Ergebnis wurde bei Anwendung von je 25 ccm 2-proc. *Amylose* erhalten, die unter Zusatz von 20 ccm $^{m}/_{15}$ KH_2PO_4 mit 5 ccm dialysiertem Auszug aus *Grünmalz* (10 Tage später von der Löwenbrauerei bezogen) bei 20° versetzt wurden. Die beim Auflösen von Glucose und Maltose stattfindende Volumänderung blieb unberücksichtigt.

Digitized by Google

Tabelle XXIII.

Hemmung der Verzuckerung von Amylose.

Zeit (Min.)	Ohne Zusatz[1])		α-Glucose		β-Glucose	
	ccm $^n/_{10}$-Jod	Spaltung (%)	ccm $^n/_{10}$-Jod	Spaltung (%)	ccm $^n/_{10}$-Jod	Spaltung (%)
12	1,08	35,8	1,04	34,5	0,56	18,5
24,5	1,60	53,0	1,54	51,0	0,90	29,8

Zeit (Min.)	[α-Maltose]		α,β-Maltose		β-Maltose	
	ccm $^n/_{10}$-Jod	Spaltung (%)	ccm $^n/_{10}$-Jod	Spaltung (%)	ccm $^n/_{10}$-Jod	Spaltung (%)
12	[1,06]	35,1	0,64	21,2	0,43	14,2
24,5	[1,36]	45,1	1,00	33,1	0,82	27,1

Es ist also nicht nur bei der Hydrolyse von löslicher Stärke, sondern auch bei der Hydrolyse von Amylose die β-Glucose der α,β-Maltose in bezug auf das Hemmungsvermögen überlegen, wenn man gleichprozentige Lösungen vergleicht. In den Gleichgewichtsmischungen wird jedoch der Traubenzucker vom Disaccharid übertroffen, was bei einem Vergleich äquimolarer Lösungen von Glucose und Maltose noch deutlicher zum Ausdruck kam.

Die soeben für lösliche Stärke und Amylose mitgeteilten Befunde gelten, soweit sie die Hemmung durch α- und β-Glucose betreffen, auch für die Verzuckerung von *Amylopektin* durch die nämliche Malzamylase. Die mit Hypojodit (vgl. die unter I stehenden Zahlen der Tab. XXIV) und nach G. Bertrand (II) gefundenen Spaltungsgrade p sowie die daraus berechneten monomolekularen Reaktionskonstanten k stimmen überein. Jede Zahl der folgenden Tabelle stellt den Mittelwert aus zwei Analysen dar.

Aus den Tabellen XXIII und XXIV geht hervor, daß der Unterschied des Hemmungsvermögens zwischen α,β- und β-Maltose bei Anwendung von Amylose etwas größer ist als

[1]) Endwert des Reduktionsvermögens (nach 2 Tagen bestimmt) = 3,02 ccm $^n/_{10}$-Jod. Hier und in allen folgenden stark gekürzten Tabellen wurde im Leerversuch nach Sistierung der Amylasewirkung für die jodometrische Bestimmung dieselbe Maltosemenge zugesetzt, die in den Hemmungsversuchen von vornherein zugegen war.

Digitized by Google

Tabelle XXIV.

Einfluß von α- und β-Glucose und von α,β- und β-Maltose auf die Hydrolyse von Amylopektin durch Malzamylase.

2-proc. Lösungen von Amylopektin bei $p_H = 5{,}0$. Gehalt an α- bzw. β-Glucose = 6 Proc., an α,β- bzw. β-Maltose = 4 Proc. Der Berechnung ist ein Grenzabbau von 70 Proc. zugrunde gelegt worden.

	Zeit (Min.)	I		II		$k \cdot 10^3$ (Mittel)
		p (%)	$k \cdot 10^3$	p (%)	$k \cdot 10^3$	
Ohne Zusatz	12	47	23	45	21,5	22,5
	22,5	68	22	67	21,5	22
α-Glucose .	12	44	21	47	23	22
	22,5	61	18	59	17	17,5
β-Glucose .	12	27	11,5	25	10,5	11
	22,5	41	10	47	12,5	11
α,β-Maltose .	12	31	13,5	25	10,5	12
	22,5	48	12,5	48	12,5	12,5
β-Maltose .	12	21	8,5	23	9,5	9
	22,5	42	10,5	40	10	10

bei Anwendung von Amylopektin: ein in theoretischer Hinsicht, auch wenn man erhebliche Affinitätsunterschiede der betreffenden Amylase zu beiden Bestandteilen des Stärkekorns annimmt, unerwartetes Ergebnis. Es ist aber, wie ein Vergleich der jodometrisch gefundenen Anfangsgeschwindigkeiten zeigt, nicht unmöglich, daß der geringe Unterschied auf Versuchsfehlern beruht.

Während die bisher angeführten Versuche in bezug auf die Wirkungslosigkeit der α-Glucose übereinstimmen, geht diese Gesetzmäßigkeit beim Übergang zu Malzamylasen anderer Herkunft verloren. Ein aus kaltem Malzauszug der Diamalt A. G. durch Dialyse und Einengen gewonnenes Präparat und eine nach demselben Verfahren vorbehandelte Malzdiastase von C. A. F. Kahlbaum ließen nur eine geringfügige Überlegenheit der β-Glucose über die hochdrehende Form des Traubenzuckers erkennen.

Endlich ergaben Versuche mit Amylaselösungen, die aus Darrmalz der Löwenbräu A. G. (9. Juni 1923) durch 4 stündige und 8 tägige Mazeration bereitet und dialysiert waren, daß es auch Malzamylasen gibt, bei denen eine Verschiedenheit der

Digitized by Google

Affinitäten weder gegenüber α- und β-Glucose noch gegenüber den stereoisomeren Modifikationen des Malzzuckers mit den derzeit zur Verfügung stehenden Methoden nachgewiesen werden kann.

Malzauszug der Diamalt A. G.

25 ccm 2-proc. lösliche Stärke + 10 ccm $^m/_{15}$ KH_2PO_4 + 5 ccm Amylase zu 50 ccm; 20°. Reduktionszunahmen in Kubikzentimeter 0,0988 n-Jodlösung von 1,4 Min. Versuchsdauer an gerechnet.

Zeit (Min.)	Ohne Zusatz	1 g		3 g	
		α-Glucose	β-Glucose	α-Glucose	β-Glucose
12	1,04	0,86	0,84	0,60	0,56
22,5	1,54	1,20	1,12	0,98	0,90
		2 g		2 g	
		α,β-Maltose	β-Maltose	α,β-Maltose	β-Maltose
12	1,01	0,64	0,53	0,61	0,55
22,5	1,52	1,00	0,92	0,95	0,90

Malzdiastase „Kahlbaum".

Je 2 ccm eingeengtes Dialysat auf 50 ccm; die übrigen Bedingungen wie im voranstehenden Versuch; Reduktionszunahmen[1]) von 1,3 Min. langer Einwirkung an gerechnet.

Zeit (Min.)	Ohne Zusatz	2 g		2 g	
		α-Glucose	β-Glucose	α,β-Maltose	β-Maltose
7,5	1,08	0,93	0,90	0,81	0,75
15,5	1,53	1,40	1,39	1,35	1,28

Amylase aus Darrmalz der Löwenbrauerei.

a) 4 Stunden, b) 8 Tage maceriert; beide Lösungen wurden erst nach 3½ Monate langer Aufbewahrung unmittelbar vor Ansatz des Versuches der Dialyse unterworfen. Substrat: 2 Proc. lösliche Stärke (p_H = etwa 4,7); 1,5 g Glucose bzw. 2 g Maltose in 50 ccm; Spaltungsgrade in Proc. des für 100-proc. Maltosebildung berechneten Jodverbrauchs.

	Zeit (Min.)	Ohne Zusatz	α-Glucose	β-Glucose	α,β-Maltose	β-Maltose
a)	10,0	45,8	34,5	35,5	22,9	21,8
		45,0	35,8	35,0	22,1	22,5
b)	12,5	40,2	31,5	32,0	24,2	25,0
		39,1	32,7	32,0	25,5	23,0

[1]) Mittelwerte aus gut übereinstimmenden Doppelversuchen.

Digitized by Google

Für alle aus Darrmalz gewonnenen Amylaselösungen trifft aber die Übereinstimmung der durch α- und β-Glucose bewirkten Reaktionsverzögerungen keineswegs zu:

Amylase aus österreichischem Darrmalz.

Je 5 ccm dialysierter, durch 14 tägige Maceration bereiteter Auszug auf 50 ccm; Reduktionsanalysen nach G. Bertrand: 1 ccm $KMnO_4$ = 9,585 mg Cu. Zusätze: je 0,6 g α- bzw. β-Glucose und 1,00 g α,β- bzw. β-Maltose auf 50 ccm; 20,0°.

Zeit (Min.)	Ohne Zusatz		α-Glucose		β-Glucose	
	$KMnO_4$ (ccm)	Reduktionszunahme	$KMnO_4$ (ccm)	Reduktionszunahme	$KMnO_4$ (ccm)	Reduktionszunahme
1,3	0,38	—	12,01	—	12,07	—
5,0	1,87	1,49	13,32	1,31	12,94	0,87
11,0	2,86	2,48	14,35	2,34	13,96	1,88
	Ohne Zusatz		α,β-Maltose		β-Maltose	
1,3	0,40	—	10,19	—	10,07	—
5,0	1,91	1,51	11,08	0,89	10,94	0,87
11	2,90	2,50	11,90	1,71	11,80	1,73

Die Wirkung der hochdrehenden Traubenzuckerform ist in diesem Falle wieder sehr geringfügig, während das Hemmungsvermögen der β-Glucose mit demjenigen der α,β- und β-Maltose übereinstimmt.

2. *Pankreasamylase.*

Die mit maltase- und trypsinfreien Elutionen aus Kaolinadsorbaten angestellten Hemmungsversuche ließen weder bei Anwendung von löslicher Stärke noch bei Anwendung von Amylose als Substrat einen Unterschied zwischen den stereoisomeren Formen der Glucose einerseits, der Maltose anderseits erkennen. Die Versuche wurden teils bei $p_H = 6{,}8$, teils bei $p_H = 6{,}0$ ausgeführt. Es ist möglich, daß der vermißte Effekt in stärker sauren Lösungen, die freilich für die Wirksamkeit des Pankreasenzyms auch nicht mehr annähernd optimal wären, wird beobachtet werden können. Das Beispiel der folgenden Tabelle XXV zeigt, daß bei der tierischen Amylase das Hemmungsvermögen der Glucose hinter demjenigen der Maltose weit zurücksteht.

Digitized by Google

Tabelle XXV.

Einfluß von Trauben- und Malzzucker auf die Stärkeverzuckerung durch Pankreasamylase.

20 ccm 2-proc. *lösliche Stärke* + 5 ccm Enzym ($^m/_{15}$-Phosphat und 1 Proc. NaCl enthaltend) bei 20,0°. Jodverbrauch für je 2 ccm (in Kubikzentimeter 0,09778 n-Lösung). Zusatz an Glucose und Maltose je 2 g. 26. V. 23.

Zeit (Min.)	Ohne Zusatz		2 g α-Glucose		2 g β-Glucose	
	ccm Jod	Reduktionszunahme	ccm Jod	Reduktionszunahme	ccm Jod	Reduktionszunahme
0	[0,09][1])	—	[16,99][1])	—	[16,47][1])	—
8,5	0,98	0,89	17,74	0,75	17,20	0,73
15,0	1,20	1,11	18,00	1,01	17,44	0,97
	Ohne Zusatz		2 g α,β-Maltose		2 g β-Maltose	
0	[0,10][1])	—	[8,28][1])	—	[8,53][1])	—
8,5	0,97	0,87	8,69	0,41	8,94	0,41
15,0	1,24	1,14	8,93	0,65	9,18	0,65

3. *Takadiastase.*

Das auf S. 45 und 60 näher beschriebene Präparat von Aspergillusamylase stimmte in seinen Affinitäten zu α- und β-Glucose bei dreimaliger Prüfung vollkommen überein, während Gleichgewichtsmaltose in jedem Falle mindestens doppelt so stark hemmte wie die β-Form.

Tabelle XXVI.

Hemmung einer Amylase aus Asp. oryzae durch stereoisomere Zucker.

A. 20 ccm 2-proc. *lösliche Stärke* + 5 ccm 0,2-proc. bzw. 0,1-proc. Enzymlösung (0,5 Proc. NaH_2PO_4 enthaltend); 20°. Reduktionswerte in Kubikzentimeter 0,0966 n-Jodlösung für 2 ccm Reaktionsgemisch.

Zeit (Min.)	Ohne Zusatz		2 g α-Glucose		2 g β-Glucose	
	ccm Jod	Reduktionszunahme	ccm Jod	Reduktionszunahme	ccm Jod	Reduktionszunahme
0	[0,10][1])	—	[16,86][1])	—	[17,15][1])	—
8,5	0,76	0,66	17,20	0,42	17,50	0,43
16,3	1,10	1,00	17,50	0,72	17,77	0,70

[1]) Anfangswerte aus dem nach 1,0 Min. gefundenen Jodverbrauch graphisch extrapoliert.

Digitized by Google

	Ohne Zusatz		2 g α,β-Maltose		2 g β-Maltose	
0	[8,09]	—	[8,29]	—	[8,28]	—
1,1	8,24	0,15	8,42	0,13	8,38	0,10
8,5	8,76	0,67	8,88	0,59	8,66	0,38
16,4	9,08	0,99	9,02	0,73	8,79	0,51

B. 25 ccm 2-proc. Lösung von *Amylopektin* + 2 ccm 20 proc. NaH_2PO + 5 ccm Enzym (5 mg Takadiastase) zu 50 ccm; 20°; Reduktionszunahmen in Kubikzentimeter 0,0985 n-Jodlösung für 3 ccm Reaktionsgemisch.

Zeit (Min.)	Ohne Zusatz		2 g α-Glucose		2 g β-Glucose	
	ccm Jod	Reduktionszunahme	ccm Jod	Reduktionszunahme	ccm Jod	Reduktionszunahme
0	[0,15][1]	—	[13,15][1]	—	[13,27][1]	—
12,0	0,56	0,41	13,42	0,27	13,57	0,30
22,5	0,80	0,65	13,65	0,50	13,81	0,54
24 Std.	2,02	1,87	14,74	1,59	14,93	1,66
	Ohne Zusatz		2 g α,β-Maltose		2 g β-Maltose	
0	[6,66]	—	[6,65]	—	[6,63]	—
15,0	7,11	0,45	6,96	0,31	7,04	0,41
25,0	7,37	0,71	7,09	0,44	7,25	0,62

C. 20 ccm etwa 2-proc. Lösung von *Amylose* + 2 ccm 20 proc. NaH_2PO_4 + 3 ccm Takadiastase (5 mg; 4 Tage vor Ausführung des Versuchs gelöst); 20°. Jodverbrauch für je 3 ccm Reaktionsgemisch.

Zeit (Min.)	Ohne Zusatz		1 g α-Glucose		1 g β-Glucose	
	ccm Jod	Reduktionszunahme	ccm Jod	Reduktionszunahme	ccm Jod	Reduktionszunahme
0	[0,14]	—	[12,64]	—	[12,61]	—
8,0	1,07	0,93	13,47	0,83	13,42	0,81
14,5	1,43	1,29	13,69	1,05	13,68	1,07
	Ohne Zusatz		2,5 g α,β-Maltose		2,5 g β Maltose	
0	[15,48]	—	[15,51]	—	[15,54]	—
8,0	16,43	0,95	16,16	0,65	16,36	0,82
14,5	16,79	1,31	16,34	0,83	16,61	1,07

[1]) Anfangswerte aus dem nach 1,0 Min. gefundenen Jodverbrauch graphisch extrapoliert.

Digitized by Google

Bei der Fortführung der Versuche soll dem Bedürfnis nach Untersuchung eines mannigfaltigeren Enzymmaterials Rechnung getragen werden.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit ist, von einigen Versuchen über diastatische Nachwirkung und der Nachprüfung der wichtigsten Beobachtungen über Mutarotation und über die stereochemische Spezifität der Hemmungserscheinungen abgesehen, im Sommersemester 1923 zum Abschluß gebracht worden.

Herrn Geheimrat Prof. R. Willstätter danke ich für das fördernde Interesse, das er der Untersuchung zuteil werden ließ.

Über die Acetolyse der Cellulose (I);

von *Wilhelm Weltzien* und *Rudolf Singer*.

(Hierzu 1 Tafel und 5 Figuren.)

(XIII. Mitteilung[1]) über Cellulose von *Kurt Hess* und Mitarbeitern.)

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Eingelaufen am 2. März 1925.)

In vorangehenden Abhandlungen wurde der Nachweis erbracht, daß durch Einwirkung von Säure[2]) auf Baumwolle und Zellstoff eine in 2n-Natronlauge lösliche Form chemisch intakter Cellulose entsteht (Cellulose A). Hierdurch ist auf dem Wege zum hydrolytischen Abbau ein Umwandlungsprodukt der natürlichen Faser festgestellt, das unsere Vorstellung über die Bildung löslicher Cellulosepräparate vereinfacht. Der che-

[1]) XI. Mitteilung vgl. A. 442, 46 (1925); XII. Mitteilung vgl. Z. Ang. 38, 230 (1925).

[2]) Auch Umfälloperationen in alkalischen Medien veranlassen die Bildung von Cellulose A, vgl. Z. Ang. 37, 1004 (1924), sowie demnächst folgende Mitteilungen in diesen Annalen.

Digitized by Google

mischen Einwirkung der Säure geht eine Auflockerung des Fasergefüges voran, dessen Wirkung sich in der Bildung löslicher Cellulosepräparate äußert.

Wir wenden uns jetzt der *chemischen* Wirkung des Hydrolysenmittels zu und folgen der Frage nach dem hierbei aus Cellulose unmittelbar entstehenden chemisch einheitlichen Umwandlungsprodukt. Im besonderen wird dies in der vorliegenden Arbeit für den Abbau der Cellulose mit *Schwefelsäure–Essigsäureanhydrid* behandelt; gelegentlich werden zur Ergänzung Ergebnisse der ähnlich verlaufenden Einwirkung von Acetylchlorid–Salzsäure auf Baumwolle mit herangezogen; völlig unberücksichtigt bleibt indessen vorläufig die Einwirkung von Acetylbromid–Bromwasserstoff, auf die wir erst wieder bei anderer Gelegenheit zurückkommen.

Auch für die Wirkung von Schwefelsäure–Essigsäureanhydrid gilt, daß unter geeigneten Umständen Acetylierung zu Celluloseacetat A erfolgt, wie Löslichkeitsversuche und das Verhalten des Verseifungsproduktes auch solcher Präparate nach der Kupferamminmethode beweist. Mit seiner Bildung als erstem Einwirkungsprodukt muß also auch für den in Frage stehenden Vorgang gerechnet werden.

Als chemische Abbauprodukte der Cellulose gelten hier nach den Arbeiten von Franchimont, Skraup und Ost *„Dextrine“* bzw. *„Dextrinacetate“*, *Cellobiose* und *Glucose*. Außerdem hat Ost mit seinen Schülern Prosiegel und Knoth in den letzten Jahren aus dem Gemisch ätherlöslicher Dextrinacetate eine neue Biose, die er Celloisobiose nennt, herauspräpariert und deren Beziehung zur *Celloisobiose* durch ihre Umwandlung bei der Acetylierung zu Oktacetylcellobiose festgelegt.

Aus diesen Untersuchungen ist eine bestimmte, noch in jüngster Zeit eifrig verfochtene Ansicht über Acetolysenverlauf und Celluloseaufbau hervorgegangen: die Cellulose soll aus Cellobiose aufgebaut sein, beim Abbau sollen die Dextrine, die als kompliziertes Gemisch von Stoffen mit verschieden hohen Molekulargewichten aufgefaßt werden, genetisch der Cellobiose vorangehen, Glucose soll ausschließlich der Nachläufer der Cellobiose sein; das Bild wird durch die Annahme[1]) von Reversions-

[1]) Z. B. Ost, A. 398, 342 (1913).

Digitized by Google

vorgängen noch komplizierter. Diese Auffassung findet in dem bekannten Schema Ausdruck, das bei alten und jüngeren Bearbeitern der Spaltungsreaktion in gleicher Form immer wiederkehrt:

Cellulose ⟶ Cellodextrine ⟶ Cellobiose ⟶ Glucose,

und in das Ost und seine Schüler die Celloisobiose zwischen Cellodextrine und Cellobiose einreihen.

Im Verlaufe der vorliegenden Untersuchung über diese Acetolyse ergab sich eine Beziehung von Celloisobiose zu den Cellodextrinen, die unsere Vorstellung über diese Spaltung wesentlich vereinfacht. Andererseits ist dabei eine Reaktion hervorgetreten, die eine neue Auffassung der Acetolysenvorgänge begründet und die Bedeutung von Cellobiose und Celloisobiose hierfür überraschend regelt.

Die Fraktionierung der Cellulosedextrinacetate.

Diese Operation ist am erfolgreichsten im Ostschen Laboratorium studiert worden. Schliemann[1]), Klein[2]), Madsen[3]) und Prosiegel[4]) beschreiben Dextrinacetate, die nach ihrem in Chloroform gemessenen spez. Drehungsvermögen echtes Celluloseacetat in nicht unterbrochener Abbaufolge mit Cellobioseacetat zu verknüpfen scheinen. Die Ergebnisse dieser Bearbeiter, ergänzt durch eigene Versuche, stellen wir in einer Tabelle (S. 74) übersichtlich zusammen, in der die acetylierten Präparate nach Drehwert und Löslichkeit[5]) (l = löslich, sl = schwer löslich, nl = nicht löslich) zu den Gruppen I—VI geordnet sind.

Auf der Suche nach chemisch einheitlichen Stoffen folgte Prosiegel der von Klein und Madsen angewandten Methode der Fraktionierung der Dextrinacetatete nur bis zu einer annähernd vollständigen Abscheidung der Gruppen I—V. Die Fortsetzung der Trennungsoperation an den verseiften, acetylfreien Dextrinen der Gruppe VI führte ihn dann zur Entdeckung der krystallisierten Celloisobiose. Seither ist eine Trennung an den Acetaten der Dextrine nur noch einmal von Knoth[6]), doch ohne besonderen Erfolg, versucht worden.

---

[1]) A. 378, 380 (1911).
[2]) Z. Ang. 25, 1411 (1912).
[3]) Diss. Hannover 1917, S. 27 ff.
[4]) Zellstoffchemische Abhandlungen 1, 16 ff. (1920).
[5]) Vgl. hierzu Versuchsteil S. 109.
[6]) Diss. Hannover 1921, S. 13.

Digitized by Google

Gruppe	$[\alpha]_D$ in Chloroform	Löslichkeit in: Chloroform	Eisessig	Aceton bzw. Essigester	Alkohol warm	Benzol warm	Äther warm	Übliche Bezeichnung	
I	−24 bis −18°	l	sl	nl	nl	nl	nl	„Echtes" Acetat[1])	
II	−18 bis −16°	l	l	sl	nl	nl	nl	Acetat A[2])	
III	−16 bis −10°	l	l	l	sl	nl	nl	„Alkohol-unlösliche"	Cellodextrinacetate[3])
IV	−10 bis ± 0°	l	l	l	l	sl	nl	„Alkohol-lösliche"	
V	± 0 bis +10°	l	l	l	l	l	sl	„Äther-unlösliche"	
VI	+10 bis +20°	l	l	l	l	l	l	„Äther-lösliche"	

Unsere Versuche wurden in der Absicht unternommen, das Wesen der Cellulosedextrine und ihrer Acetate aufzuklären, im besonderen Anhaltspunkte für oder gegen die Annahme einer *großen Anzahl einheitlicher Sprengstücke verschiedener Molekulargröße* zu finden, wie sie etwa die oft besprochene Vorstellung eines großen Cellulosemoleküls vorsieht.[4]) Die Cellodextrin*acetate* schienen uns hierfür geeigneter als ihre Verseifungsprodukte, für die während der Verseifung die Möglichkeit einer weiteren chemischen Veränderung besteht.

[1]) Strukturchemisch-intakte Cellulose, nachgewiesen durch die Untersuchung der Verseifungsprodukte in Kupferamminlösung, vgl. Hess und Messmer, A. 435, 111 (1923); Hess, Z. Ang. 37, 997 (1924), sowie später folgende Arbeiten von Hess, Messmer und Ljubitsch.

[2]) Auch diesem Acetat liegt grundsätzlich chemisch intakte Cellulose zugrunde. Das Acetat selbst enthält indessen schon sehr geringe Mengen von Abbauprodukten, vgl. A. 435, 49, Anm. 1 (1923); inzwischen ist es Herrn Dr. G. Schultze gelungen, Acetate alkalilöslicher Cellulose A darzustellen, die chemisch rein sind.

[3]) Die Acetonlöslichkeit dieser Acetate ist nicht zu verwechseln mit derjenigen mancher „echter" Celluloseacetate (Cellite), vgl. Z. Ang. 37, 997, Tab. 2 (1924), bei denen diese Eigenschaft einem anwesenden Cellulosediacetat zukommt; hierüber wird später berichtet.

[4]) Ost, A. 398, 319 (1913); vgl. hierzu neuerdings auch Staudinger, Helv. chim. acta VIII, 41, 65, 67, insbesondere 55 u. 70 (1925).

Digitized by Google

Nach Abänderung der gebräuchlichen Methoden ist es uns gelungen, die löslichsten Anteile der Cellodextrinacetate als wohldefinierte, krystallisierte Präparate zu erhalten, während dieses Ziel für die unlöslichen Komponenten der Gemische nicht erreicht wurde.

Ferner konnte die Reihe der Cellodextrinacetate der Gruppen III—VI wesentlich vervollständigt werden, so daß die Lücken nunmehr gering sind. *Es ließ sich zeigen, daß so gut wie alle Acetate grundsätzlich weiter trennbar sind und daß an keiner Stelle eine begründete Andeutung für die Existenz weiterer einheitlicher Körper zwischen Acetat A und dem löslichsten krystallisierten Dextrinacetat vorhanden ist* (vgl. hierzu S. 86 ff.).

Die Cellodextrinacetate der Gruppen III und IV.

Sie bilden bei der präparativen Aufarbeitung die erste, nach dem Acetat A faßbare Abbaustufe; die bisher von anderen Forschern erhaltenen hierher gehörigen Präparate lassen sich folgendermaßen ordnen:

	Ansatz	Temperatur	$[\alpha]_D$ in Chloroform	Schmelzp.	Proc. Essigsäure	Löslichkeit		
						Chloroform	Alkohol heiß	Alkohol kalt
Schliemann[1]	Cellulose mit Essigsäureanhydrid und viel Chlorzink	„erhitzt"	−11°	—	62,8	l	nl	nl
			−10	~200°	63,4	l	l	nl
Klein[2]	Cellulose mit Essigsäureanhydrid und Eisessig 1:1, 2,5% H_2SO_4, 6 Wochen	Raumtemperatur	−14,4	—	62,9	l	nl	nl
			−12,8	250	62,7	l	nl	nl
			−7,2	160	62,8	l	l	sl < 1%
			−5,2	150	63,4	l	l	sl < 3%
			−2,9	140	—	l	l	sl < 5%

Die Herstellungsmöglichkeiten für Cellulosedextrinacetate sind durch die milde Einwirkung von Acetylchlorid–Salzsäure auf Baumwolle (vgl. VIII. Mitteilung) wesentlich erweitert

[1]) A. a. O. S. 380. [2]) A. a. O. S. 1413.

Digitized by Google

worden.[1]) Wie aus der folgenden Zusammenstellung S. 77 hervorgeht, ist hier durch Abänderung der Einwirkungsdauer, Temperatur, sowie durch Zusätze (Einzelheiten vgl. Versuchsteil S. 100) in reproduzierbarer Weise jede gewünschte Abbaustufe in größerer Menge herstellbar.

Wir sehen, daß die Acetylgehalte zwar schwanken (im Mittel 63,1 Proc. Gehalt Essigsäure), den Werten für Cellulosetriacetat (62,5 Proc.) aber am nächsten liegen, woraus sich folgern läßt, daß in Bestätigung der Angaben früherer Forscher die hohe Säurekonzentration eine *völlige* Acetylierung der durch *Hydrolyse* entstandenen Produkte verhindert. Der geringe Einfluß solcher Schwankungen im Acetylgehalt[2]) auf das spez. Drehungsvermögen konnte durch gelinde Nachacetylierung erwiesen werden. Ebenso ist infolge der geringen und fast konstanten Halogengehalte keine wesentliche Störung des Gesamtbildes zu befürchten. Wir stellen fest, daß bei diesen Präparaten kein Grund vorliegt, sie für einheitlich anzusehen, wenn sie sich auch aus Lösungen unter Umständen unverändert umfällen lassen. Weitere Beobachtungen hierüber S. 86 ff.

Die Cellodextrinacetate der Gruppen V und VI.

Aus dem Abbau mit Acetylchlorid–Salzsäure sind diese Acetate kaum zu gewinnen, da der Chlorgehalt der Präparate bei längerer Einwirkung des Reaktionsmittels stark zunimmt. Wir haben uns daher solche Acetate nach der Skraup-Ostschen Acetolysenmethode und zwar nach dem Ansatz von Knoth[3]) (Essigsäureanhydrid : Eisessig = 2:3, 5 Proc. Schwefelsäure) hergestellt. Nach den Ergebnissen der früheren Bearbeiter[4]), besonders aber nach Entdeckung der Celloisobiose durch Ost und Prosiegel durfte man am Ende der Reihe der Cellodextrinacetate unter den leichtest löslichen Anteilen einen

---

[1]) Ein dort, S. 59, beschriebenes, auf etwas andere Weise als neuerdings erhaltenes Dextrinacetat zeigt etwas abweichende Eigenschaften, die vielleicht auf sekundäre Veränderungen zurückzuführen sind. Wir berücksichtigen daher dieses Dextrinacetat vorläufig bei dieser Betrachtung nicht.

[2]) Im Gegensatz zu erheblich weniger acetyl-enthaltenden Präparaten, z. B. den Celliten, Hess, Z. Ang. 37, 997, Tab. 2 (1924).

[3]) A. a. O. S. 2.

[4]) Schliemann, a. a. O. S. 381; Madsen, a. a. O. S. 48.

Digitized by Google

Gruppe	Versuch	Ausbeute in Proc. d. Th.	$[\ ]_D$ in Chloroform	Schmelzpunkt	Proc. Cl	Proc. Essigsäure[1])	Löslichkeit				
							Aceton	Essigester	Alkohol warm	Benzol kalt	Äther warm
III	61	49,5	−14,5°	257°	1,27	—	l	sl	nl	nl	nl
	50	82,5	−14,3	275	0,37	—	l	sl	nl	nl	nl
	57	66,8	−14,3	265	0,46	—	l	sl	nl	nl	nl
	46	85,4	−13,3	272	0,72	61,30	l	l	nl	nl	nl
	39	25,6	−13,1	240	0,56	63,50	l	l	nl	nl	nl
IV	39	20,0	−10,3	210	0,53	—	l	l	sl	nl	nl
	51	47,2	−10,5	250	0,36	63,10	sl	sl	sl	nl	nl
	52	50,6	− 9,2	253	0,50	65,00	l	l	sl	nl	nl
	53	49,6	− 9,2	250	0,36	64,30	l	l	sl	nl	nl
	62	11,0	− 7,6	230	0,66	—	l	l	l	nl	nl
	57	12,0	− 5,7	210	0,66	60,43	l	l	l	sl	nl
	61	17,8	− 4,6	208	0,67	—	l	l	l	sl	nl
	55	9,9	− 3,6	215	0,66	61,75	l	l	l	sl	nl
	56	5,4	− 3,3	210	0,79	59,20	l	l	l	sl	nl

[1]) Über die Acetylbestimmung vgl. Mitteilung VIII, sowie Versuchsteil S. 110.

Digitized by Google

einheitlichen Stoff, höchstwahrscheinlich das Acetat der Cello-isobiose erwarten. Die letzten planmäßigen Versuche in dieser Richtung stammen von Knoth[1]), der aber — wie unsere nachfolgenden Versuche zeigen, kurz vor dem Ziel — wegen Mangel der Krystallisationsfähigkeit seiner Präparate das Suchen aufgab; für das Mißlingen seiner Versuche glaubte er die leichte Umlagerung des Isobioseacetats in Cellobioseacetat verantwortlich machen zu müssen.

Wir haben gefunden, daß eine Trennungsoperation Erfolg hat[2]), wenn man in alkoholischer Lösung durch *weitgehende Verdünnung und langsame Abscheidung* dafür sorgt, daß unter starker Vergrößerung des Verteilungsgrades *allmählich* eine Anreicherung an schwerer löslichen Anteilen in den ersten, an leichter löslichen in den letzten Fraktionen eintritt. Das Schema I (Fig. 1 S. 79) zeigt eine derartig durchgeführte Fraktionierung.

Schon bei der Extraktion der Rohacetate mit Äther[3]) ließen sich 6 Fraktionen getrennt auffangen, wovon für Fraktion 1—3 $[\alpha]_D = +17$ bis $+18^0$ gefunden wurde, während Fraktion 4—6 $[\alpha]_D = +26$ bis $+36^0$ zeigen. In Fraktion 1—3 war also das Isobioseacetat zu suchen, Fraktion 4—6 enthielten als Hauptanteil α-Cellobioseoktacetat. Nachdem durch diese erste Trennung eine so gut wie vollständige Abscheidung der Cellobiose erreicht war, wurde die weitere Fraktionierung in sehr verdünnter alkoholischer Lösung ausgeführt; die besten Ergebnisse erhielt man bei Konzentrationen von etwa 0,4 Proc. und weniger, wobei durch stufenweises Abkühlen die langsame Abscheidung, die für jede Fraktion mehrere Tage dauerte, erreicht wurde. Da die Acetylzahlen, wie immer schwankend[4]), wenig zur Orientierung sich eigneten, ließen wir uns in der Hauptsache durch das spez. Drehungsvermögens in Chloroform, Schmelzpunkt und Molekulargewicht leiten. Von besonderem Wert war hierbei die Änderung des Schmelzpunktes, indem je nach dessen Steigen oder Fallen bei Gleichheit der übrigen Kennzahlen die Fraktionen sich als mehr oder weniger einheitlich zu erkennen gaben. War man so zu Präparaten vom Schmelzpunkt etwa 190—200° gelangt, so zeigte die Untersuchung im Polarisationsmikroskop unter gekreuzten Nicols bei schwach konvergentem Licht häufig als erstes Anzeichen optischer Anisotropie das Auftreten von Kreuzen. Bei weiterer Reinigung dieser Fraktionen zeigten sich dann im polarisierten Licht deutliche Nädelchen, die indessen im gewöhnlichen Licht noch nicht erkennbar waren. Die

[1]) A. a. O. S. 13.

[2]) Vgl. Diss. Singer, Berlin 1925.

[3]) Prosiegel, a. a. O. S. 16; Knoth, a. a. O., S. 3.

[4]) Trotzdem die Dextrinacetate offensichtlich nicht erschöpfend acetyliert waren, wurde auf eine Nachacetylierung verzichtet, aus der Befürchtung, es könnte hierbei eine weitergehende Veränderung eintreten.

Digitized by Google

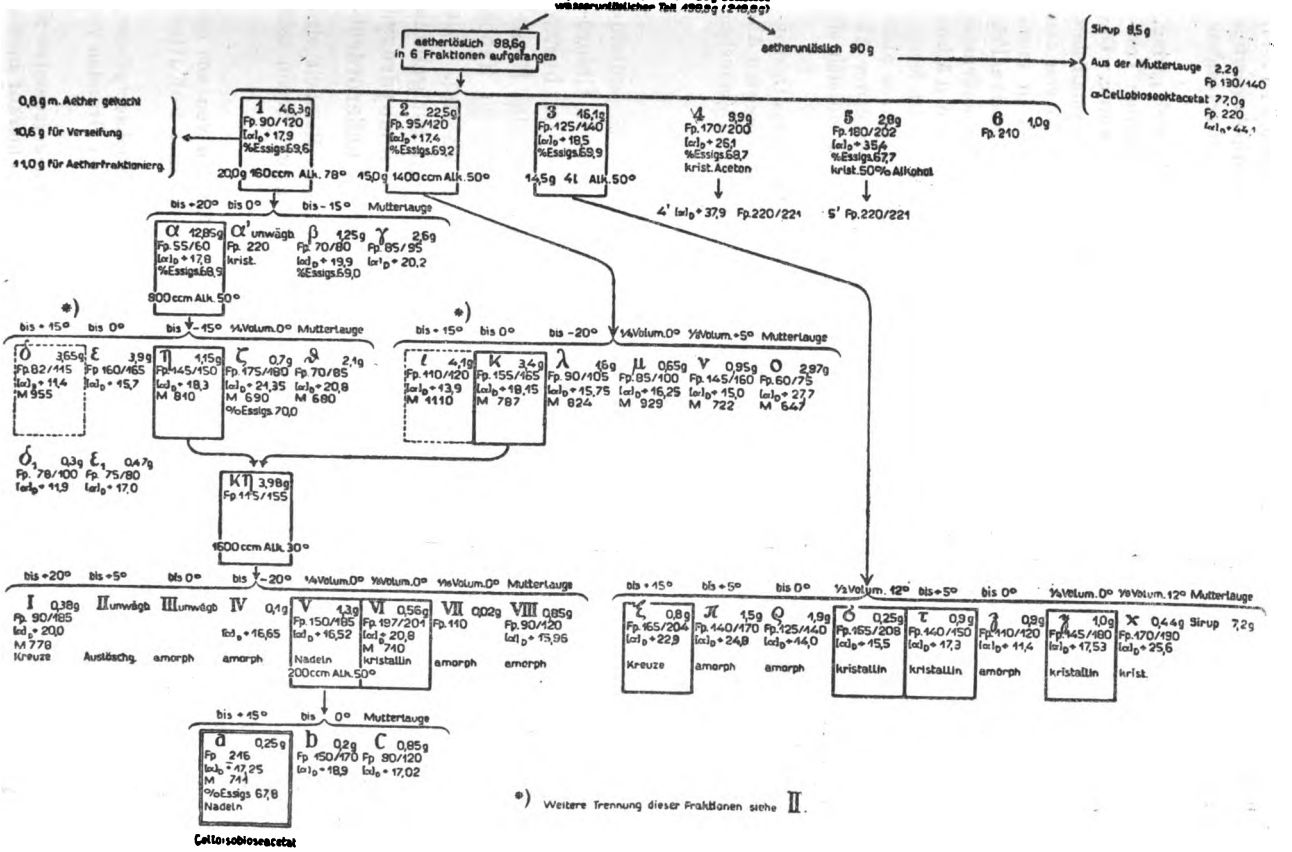

I. Fraktionierung aetherlöslicher Cellodextrinacetate
Acetolysenansätze C 17/19 180g Cellulose
wasserunlöslicher Teil 498,8g (240,8g)
aetherlöslich 98,6g in 6 Fraktionen aufgefangen
aetherunlöslich 90 g
Sirup 8,5g
Aus der Mutterlauge 2,2g Fp 190/140
α-Cellobioseoktacetat 77,0g Fp. 220 [α]D +44,1
0,8 g m. Aether gekocht
10,6 g für Verseifung
11,0 g für Aetherfraktionierg
1 46,3g Fp. 90/120 [α]D +17,9 %Essigs.69,6
2 22,5g Fp. 95/120 [α]D +17,4 %Essigs.69,2
3 16,1g Fp. 125/140 [α]D +18,5 %Essigs.69,9
4 9,9g Fp. 170/200 [α]D +26,1 %Essigs.68,7 krist. Aceton
5 2,8g Fp. 180/202 [α]D +35,4 %Essigs.67,7 krist. 50%ig Alkohol
6 1,0g Fp. 210
20,0g 160ccm Alk. 78° 15,0g 1400ccm Alk. 50°
14,5g 4l Alk. 50°
4' [α]D +37,9 Fp.220/221
5' Fp.220/221
bis +20° bis 0° bis -15° Mutterlauge
α 12,8g Fp. 55/60 [α]D +17,8 %Essigs.68,9
α' unwägb. Fp. 220 krist.
β 12,5g Fp. 70/80 [α]D +19,9 %Essigs.69,0
γ 2,6g Fp. 85/95 [α]D +20,2
800ccm Alk. 50°
*)
bis +15° bis 0° bis -15° ¼Volum.0° Mutterlauge
δ 3,65g Fp.82/115 [α]D +11,4 M 955
ε 3,9g Fp 160/165 [α]D +15,7
η 1,15g Fp.145/150 [α]D +18,3 M 840
ζ 0,7g Fp. 175/180 [α]D +24,35 M 690 %Essigs. 70,0
ϑ 2,1g Fp 70/85 [α]D +20,8 M 680
*)
bis +15° bis 0° bis -20° ¼Volum.0° ½Volum.+5° Mutterlauge
ι 4,1g Fp. 110/120 [α]D +13,9 M 1110
κ 3,4g Fp. 155/165 [α]D +18,15 M 787
λ 4,6g Fp. 90/105 [α]D +15,75 M 824
μ 0,65g Fp. 85/100 [α]D +16,25 M 929
ν 0,95g Fp. 145/160 [α]D +15,0 M 722
ο 2,87g Fp. 60/75 [α]D +27,7 M 647
δ1 0,3g Fp. 78/100 [α]D +11,9
ε1 0,47g Fp. 75/80 [α]D +17,0
KT 3,98g Fp 145/155
1600ccm Alk. 30°
bis +20° bis +5° bis 0° bis -20° ¼Volum.0° ½Volum.0° ¾Volum.0° Mutterlauge
I 0,38g Fp. 90/185 [α]D +20,0 M 778 Kreuze
II unwägb. Auslöschg.
III unwägb. amorph
IV 0,1g [α]D +16,65 amorph
V 1,3g Fp. 150/185 [α]D +16,52 Nadeln
VI 0,56g Fp. 197/204 [α]D +20,8 M 740 kristallin
VII 0,02g Fp. 110 amorph
VIII 0,85g Fp. 90/120 [α]D +15,96 amorph
200ccm Alk. 50°
bis +15° bis 0° Mutterlauge
a 0,25g Fp 216 [α]D +17,25 M 744 %Essigs 67,8 Nadeln
b 0,2g Fp 150/170 [α]D +18,9
C 0,85g Fp 90/120 [α]D +17,02
Cellotriosehexacetat
bis +15° bis +5° bis 0° ½Volum. 12° bis +5° bis 0° ½Volum.0° ½Volum.12° Mutterlauge
ξ 0,8g Fp.165/204 [α]D +22,9 Kreuze
π 1,5g Fp.140/170 [α]D +24,8 amorph
ρ 1,9g Fp.125/140 [α]D +44,0 amorph
σ 0,25g Fp.165/208 [α]D +15,5 kristallin
τ 0,9g Fp.140/150 [α]D +17,3 kristallin
φ 0,9g Fp.110/120 [α]D +11,4 amorph
χ 1,0g Fp.145/180 [α]D +17,53 kristallin
Ψ 0,44g Sirup 7,2g Fp.170/190 [α]D +25,6 krist.
*) Weitere Trennung dieser Fraktionen siehe II.

Fig. 1.

Digitized by Google

sorgfältige Wiederholung der Fraktionierung führte dann endlich zum Ziel, indem, freilich bei etwa 700facher Vergrößerung, auch im nichtpolarisierten Licht die Krystallnadeln [vgl. Krystallaufnahme Tafel I] deutlich erkennbar wurden.[1])

Die Ausbeuten an krystallisiertem Material sind vorläufig noch gering, zum Teil aus dem Grunde, weil die umständliche und langwierige Trennungsarbeit noch nicht überall bis zum Schluß durchgeführt wurde. Die spez. Drehungen und Molekulargewichte sehr vieler nicht krystallisiert erhaltener Fraktionen zeigen indessen oft so geringe Unterschiede von den Kennzahlen der reinen krystallisierten Acetate, daß man auch in ihnen der Hauptsache nach die gleiche Substanz wie in den krystallisierten Präparaten vermuten muß. Man darf infolgedessen auf das Vorhandensein ganz erheblicher Mengen von krystallisierbarem Dextrinacetat in den ätherlöslichen, von Cellobioseoktacetat befreiten Anteilen rechnen. Es ist fernerhin auffallend, daß auch in krystallisierter Form erhaltene Präparate nicht ohne weiteres immer wieder in dieser Form ausfallen. Bei rascherer Abscheidung oder größerer Konzentration der Lösungen scheiden sie sich oft völlig amorph ab (Polarisationsmikroskop).

Dieser abnorme Wechsel in den „Abscheidungsformen" unseres Dextrinacetates erinnert an die von Kohlschütter[2]) bei den verschiedensten Abscheidungen gemachten Erfahrungen; man wird daher bei weiteren Versuchen auch in dieser Richtung Beobachtungen zu sammeln haben.[3])

Celloisobiose.

Die am besten krystallisierten Fraktionen des Cellodextrinacetates haben Molekulargewichte von etwa 700, $[\alpha]_D$ in Chloroform = + 17 bis + 20°, Schmelzpunkt über 200° (im besten Falle 216°), 67,8 Proc. Essigsäure.[4]) Da das für ein Bioseoktacetat berechnete Molekulargewicht 678 beträgt, so haben wir es also mit dem Acetat eines Disaccharides zu tun. Die Verseifung mußte hier Aufklärung geben. Als möglichst gelinde wirkendes Mittel wurde eine Auflösung von Bariumhydroxyd in Methylalkohol gewählt.[5]) Die Reaktion verlief außerordent-

[1]) Weitere Aufnahmen von Fraktionen verschiedener Reinheit sind aus Raummangel hier fortgelassen und in der Diss. Singer, Berlin 1925 (Manuskript) hinterlegt.

[2]) Z. B. Naturwissenschaften 11, 865 (1923).

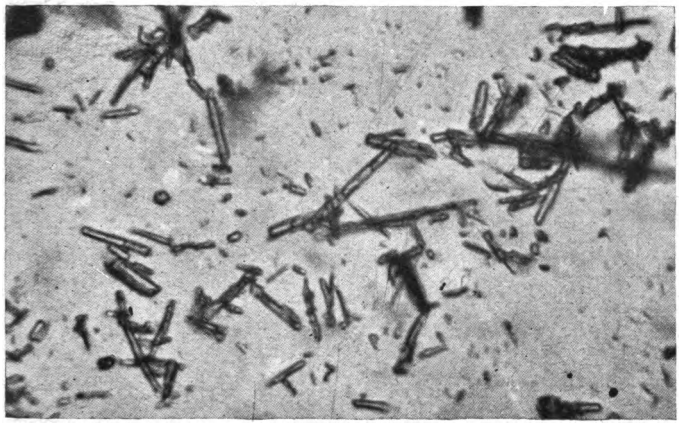
[3]) In erhöhtem Maße sind wir der Erscheinung bei den von uns entdeckten krystallisierten Celluloseacetaten begegnet (Hess und Schultze), worüber später berichtet wird.

[4]) Ber. 70,8 Proc.; die Differenz von 3 Proc. durch Nachacetylierung auszugleichen, haben wir aus den S. 78, Anm. 4, angegebenen Gründen vorläufig unterlassen.

[5]) Diese Methode hat sich bei der Verseifung von Zuckeracetaten als besonders günstig erwiesen. Wir kommen an anderer Stelle hierauf zurück.

Digitized by Google

***Wilhelm Weltzien** und **Rudolf Singer**,*
Über die Acetolyse der Cellulose (I).



Celloisobioseacetat; Fraktion a des Schema I (Fig. 1, S. 79).
700fache Vergrößerung.

Digitized by Google

Digitized by Google

lich schnell und lieferte in guter Ausbeute gelblich gefärbte Sirupe, die beim Stehen nicht ohne weiteres krystallisierten. Dies gelang jedoch durch fraktionierte Fällung aus Alkohol–Wassergemischen, wobei die Fraktionen im polarisierten Licht stets „Kreuze", im besten Falle gut ausgebildete Nadeln zeigten:

Verseifungsprodukt Fraktion ξ, γ, τ (vgl. Schema S. 79)
in 1000 ccm 50-proc. Methylalkohol, gefällt mit 500 ccm Äther

Z I) 0,3 g	Z II) 0,34 g
Schmelzp. 193/195°	
$[\alpha]_D = +20{,}45°$ [1])	$[\alpha]_D = +23{,}6°$

in 1 ccm Wasser, mit Alkohol bei 0° fraktioniert gefällt

Z I 1) 0,04 g	Z I 2) 0,04 g	Z I 3) 0,08 g
Schmelzp. 210/218°	Schmelzp. 196/202°	Schmelzp. 192/198°
$[\alpha]_D = +19{,}6°$	$[\alpha]_D = +17{,}6°$	$[\alpha]_D = +24{,}4°$
(„Kreuze")	(„Kreuze")	(Nadeln)

Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der von Ost-Prosiegel-Knoth für Celloisobiose ermittelten Konstanten im Vergleich mit den bei unseren Präparaten gemessenen.

	Schmelzpunkt	Abscheidungsform	Spez. Drehung in Wasser		Osazon		
			Anfangswert	Endwert	Schmelzpunkt	[α] Auer in Alkohol	Abscheidungsform
Prosiegel[2])	190°	Nadeln	—	+23,0	—	—	—
Knoth[3])	195°	Nadeln	+27,0	+24,6	165/167°	−48,4°	gelbe Nadeln
Verseifungsprodukt aus Fraktionen b, c, VIII[4])	—	Sirup	+29,3	+25,6	165°	$[\alpha]_D = -47°$ (±5°)	gelbe Krystalle
Fraktion Z III . . .	—	Sirup	+26,4	+23,6	—	—	—
Fraktion Z II 3 . . .	192/198°	Nadeln	—	+24,6	—	—	—

Hiernach ist man berechtigt, unsere Verseifungsprodukte als mit Celloisobiose identisch anzusehen; das krystallisierte Cellulose-

[1]) Die angegebenen Drehwerte sind konstante Endwerte der wäßrigen Lösung.
[2]) A. a. O. S. 32. [3]) A. a. O. S. 8 ff.
[4]) Vgl. S. 105.

Digitized by Google

dextrinacetat ist das Acetat der Celloisobiose. Die Schwierigkeit, unsere acetylfreien Präparate zur Krystallisation zu bringen, erklärt sich daraus, daß bei der Verseifung geringe Mengen von Zersetzungsprodukten entstehen, die zuerst entfernt werden müssen.

Die Acetylierung der Celloisobiose, deren Untersuchung zunächst von Knoth[1]) durchgeführt wurde, bot in unserem Zusammenhang besonderes Interesse, weil nunmehr die Umlagerung zur Cellobiose bei dem Kohlenhydrat und seinem Acetat vergleichend durchgeführt werden konnte. Wie Knoth fand, entstehen auch bei der milden Acetylierung mit Pyridin erhebliche Mengen[2]) Cellobioseacetat und zwar in diesem Fall die β-Form, mit Schwefelsäure dagegen die α-Form; nebenbei entstehen Acetate, in denen Knoth das Celloisobioseacetat vermutet. Wir ließen uns besonders durch eine Bemerkung Madsens[3]) leiten, wonach die niederen Dextrine, die nach unseren vorliegenden Ergebnissen größtenteils aus Celloisobiose bestehen, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure in „fast der theoretisch möglichen" Ausbeute Cellobioseoktacetat liefern sollen. Da nach den Drehwerten der von Madsen verwendeten Dextrinacetate noch die Anwesenheit nicht unerheblicher Mengen Cellobiose zu vermuten war, konnte die angegebene hohe Ausbeute wohl zum Teil hierdurch verursacht sein. Eine Nachprüfung der Madsenschen Angabe an unseren Celloisobiosepräparaten zeigte, daß in kurzer Zeit so große Mengen an Cellobioseoktacetat entstehen (20 bis 25 Proc. d. Th.), daß die Flüssigkeit beim Abkühlen erstarrt. Es ist zweifellos möglich, durch gelinderes Vorgehen die Ausbeute wesentlich zu erhöhen, womit wir beschäftigt sind. *Die analoge Behandlung von Celloisobioseacetat lieferte neben etwa 10 Proc. zurückgewonnenem krystallisierten Ausgangsmaterial nur wasserlösliche Bestandteile, keine Cellobiose.*

Es sind somit alle die Annahmen unrichtig, welche von der Möglichkeit einer Umlagerung des Celloisobioseacetates Gebrauch

---

[1]) A. a. O. S. 11.

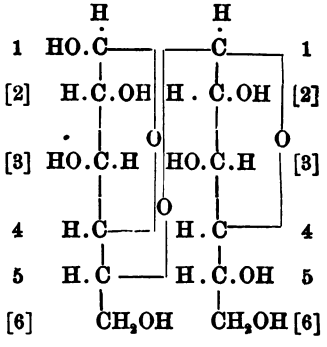
[2]) Bei einer Drehung des β-Cellobioseoktacetates von $-13{,}3^0$ (s. Versuchsteil S. 102) errechnet sich die Knothsche Ausbeute hieran zu etwa 40 Proc. der Theorie.

[3]) A. a. O. S. 49.

Digitized by Google

machen.[1]) Die von Knoth durchgeführte Fraktionierung der bei der Acetylierung von Celloisobiose entstehenden Gemische zeigt lediglich, wie schwer hier die völlige Abscheidung des während der Reaktion gebildeten Cellobioseacetates gelingt.

Nachdem die wesentlichen Voraussetzungen für den Übergang von Celloisobiose in Cellobiose nunmehr festliegen, ist die Frage von Interesse, ob hiermit eine Einschränkung der Konstitutionsmöglichkeiten für die Celloisobiose gegeben ist. Hier ist die Beobachtung wichtig, daß auch aus Celluloseacetaten[2]) (vgl. S. 107) bei der Acetolyse Cellobiose in erheblicher Menge gebildet wird. Vergleicht man hiermit die nachgewiesene Störung einer Cellobiosebildung aus Celloisobiose infolge Acetylierung, so wird es sehr wahrscheinlich, daß die schon in der Cellulose vorhandenen Hydroxylgruppen an der Bildung von Celloisobiose im besonderen nicht beteiligt sind und ebensowenig bei der Umlagerung von Celloisobiose zu Cellobiose mitwirken. So bleiben fürden Vorgang der Celloisobioseumlagerung nur die in der Cellulose durch Brückenbindung festgelegten Hydroxylgruppen, die erst bei der Hydrolyse frei werden, verfügbar. Nach den bisherigen, aus der Spaltung der Methylierungsprodukte der Cellobiose[3]) sowie der Cellulose[4]) gewonnenen Ergebnisse sind in der obenstehenden Cellobioseformel die 2,3,6-Kohlenstoffatome jedes Glucoserestes mit den schon in der Cellulose vorhandenen Hydroxylgruppen besetzt. Für die Umlagerungsreaktion von Celloisobiose zu Cellobiose kommen jetzt vornehmlich nur die Kohlenstoffatome 1, 4 und 5 in den beiden Glucosemolekülen in Frage. Aus der Feststellung, daß Celloisobiose durch Hefe[5]) ebensowenig wie



[1]) Knoth, a. a. O. S. 13; Pringsheim, Die Polysaccharide, 2. Aufl. S. 64, Berlin 1923.

[2]) Karrer, Helv. chim. acta IV, 479 (1921).

[3]) W. N. Haworth u. E. L. Hirst, Soc. 119, 194 (1921); C. 1921, III, 29; vgl. auch Bergmann, Naturwissenschaften 9, 308 (1921).

[4]) Irvine, Soc. 123, 518 (1923); Hess u. Weltzien, A. 442, 46 (1925).

[5]) Prosiegel, a. a. O. S. 32; Knoth, a. a. O. S. 14.

Digitized by Google

dies für Cellobiose[1]) der Fall zu sein scheint, vergärbar ist, wird die Wahrscheinlichkeit einer auf α- bzw. β-Glucosidbindung der beiden Glucosereste beruhenden Isomerie vermindert, wobei zu berücksichtigen ist, daß dann auch die festgestellte Bedeutung der bei der Acetolyse freigelegten Hydroxylgruppen für die Umlagerungsreaktion unerklärt bliebe. Es muß daher mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß andere, heute noch unbekannte Affinitätsbeziehungen zwischen den für die Vereinigung der beiden Glucosereste in Betracht kommenden Atomen die Isomerie von Celloisobiose und Cellobiose verursachen (vgl. auch S. 96/97).

Der Reaktionsverlauf beim acetolytischen Abbau.

Scheinbare Widersprüche in dem umfangreichen Versuchsmaterial über Cellulose–Acetolyse nach Franchimont haben die zahlreichen Bearbeiter dieser Reaktion behindert, ein für alle Reaktionsphasen gültiges, einheitliches Gesetz dieses Vorganges zu erkennen. Unsere ergänzenden Versuche ermöglichen die Aufklärung vieler Widersprüche und gestatten bei entsprechender Berücksichtigung der bekannten Tatsache folgende Grundfragen zu beantworten:

1. Welches sind die einheitlichen Zwischen- und Endprodukte der Acetolyse?

2. In welcher genetischen Beziehung stehen die Reaktionsprodukte zueinander?

3. Welche Folgerungen ergeben sich daraus für den Aufbau der Cellulose?

Die einheitlichen Zwischen- und Endprodukte der Acetolyse.

Die bisher bekannten und sicher strukturchemisch-einheitlichen Reaktionsprodukte der Acetolyse sind: Celluloseacetat, Celloisobioseacetat, Cellobioseoktacetat, Glucosepentacetat.[2])

In diese Reihe fügen wir die „Procellose", ein Trisaccharid, das Bertrand und Benoist[3]) bei der Acetolyse nach der modifizierten Methode

[1]) Fischer u. Zemplén, A. **365**, 1 (1909); **372**, 254 (1910).

[2]) Auf das (VIII. Mitteilung, S. 90) beim acetolytischen Abbau mit Acetylbromid-Bromwasserstoff gewonnene einheitliche Celloglucosan kommen wir erst bei anderer Gelegenheit zurück.

[3]) Bl. [4] **33/34**, 1451 (1923); Bl. [4] **35/36**, 58 (1924).

Digitized by Google

von Maquenne und Goodwin[1]) in krystallisierter Form erhalten haben, *nicht* ein. Es ist an dieser Stelle besonders aus dem Grunde hierauf näher einzugehen, weil die französischen Forscher im Anschluß an ihre Procellose die Behauptung aufgestellt haben, die Ostsche Celloisobiose sei ein Gemisch von Cellobiose mit diesem Trisaccharid. Ein Vergleich der Angaben von Bertrand nnd Benoist mit denen von Ost, Prosiegel und Knoth ist lehrreich.

Autoren	Präparat	$[\alpha]_D$ in Chlorform	Schmelzp.	M	Abscheidungsform	Osazon $[\alpha]_D$
Ost, Prosiegel und Knoth	Celloisobiose	+ 23,0°	190°	—	Nadelförmige Krystalle. Mikrophotographie	— 48,4 krystallisiert, goldgelbe Nadeln
		+ 24,6°	195°	350		
Bertrand u. Benoist	Procellose	+ 22,8°	206 bis 212°	473	„Croûtes de sphérocristaux" „des cristaux, ayant l'aspect de petites boules"	gelb gefärbt

Diese Angaben lassen schon ohne weiteres erkennen, daß die Ostschen Präparate erheblich besser krystallisiert waren wie die Bertrandschen. Unsere Versuche beweisen, daß *Celloisobiose ein einheitliches Abbauprodukt der Cellulose ist.* Den Beweis für die vermeintliche Uneinheitlichkeit der Celloisobiose glauben Bertrand und Benoist dadurch zu erbringen, daß Celloisobiose und unreine Zwischenfraktionen ihrer Versuche dieselben Kennzahlen zeigen.

Dieser Vergleich ist unvollständig, weil die Molekulargewichtsbestimmungen als wesentliche Kennzahlen fehlen, andererseits zur Entscheidung der chemischen Einheitlichkeit eines Zuckers wohl der Reduktionswert wenig maßgebend ist. Die Erklärung dafür, wie aus dem niedriger drehenden Trisaccharid und der höher drehenden Cellobiose ein Mischkörper von etwa dem Drehungsvermögen des Trisaccharides, jedoch mit dem Molekulargewicht eines Disaccharides entstehen soll, muß den französischen Forschern überlassen bleiben. Immerhin haben wir uns bemüht, aus entsprechenden Fraktionen unserer Trennungsoperationen ein Trisaccharidacetat zu isolieren. Das Schema II (Fig. 2, S. 86) zeigt die Ausführung an zwei Fraktionen, die nach ihrem Molekulargewicht sowie nach ihrer regelmäßigen Abscheidungsform solche Versuche aussichtsreich erscheinen ließen. Diese Acetate sind aber nach der oben erläuterten Methode

[1]) Bl. [3] **31**, 854 (1904).

Digitized by Google

ohne Schwierigkeiten trennbar, so daß sich für die Existenz der „Procellose" hieraus keine Anhaltspunkte ergeben.

Wenn wir nun auch nicht ohne weiteres behaupten wollen, die Procellulose sei ein Gemisch[1]), so ist dieser Fall doch viel eher denkbar: bekanntlich gibt es höhere Dextrine, die in ihrer Löslichkeit der Cellobiose äußerst nahe stehen.[2]) Es wäre unschwer zu erklären, daß sich solche Ge-

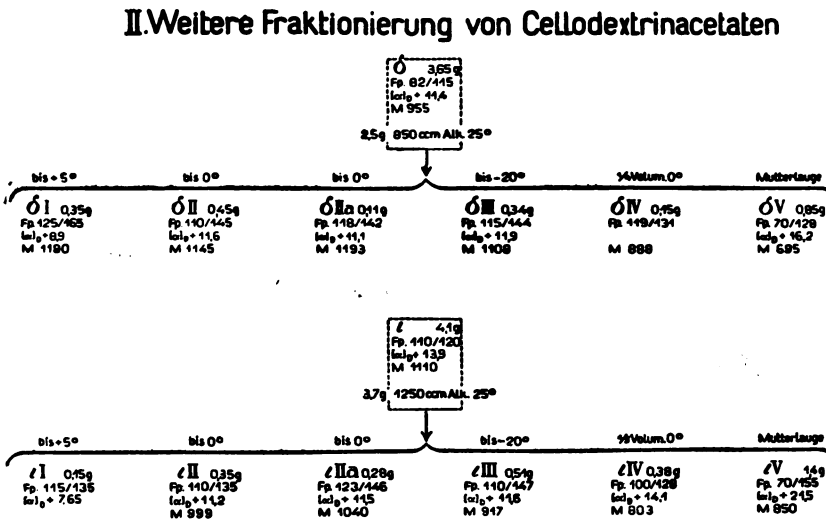

II. Weitere Fraktionierung von Cellodextrinacetaten
δ 3,65g
Fp. 82/115
[α]D + 44,4
M 955
2,5g 850 ccm Alk. 25°
bis +5° bis 0° bis 0° bis −20° 14 Volum. 0° Mutterlauge
δI 0,35g Fp. 125/165 [α]D +8,9 M 1190
δII 0,45g Fp. 110/145 [α]D +11,6 M 1145
δIIa 0,41g Fp. 118/142 [α]D +11,1 M 1193
δIII 0,34g Fp. 115/144 [α]D +11,9 M 1108
δIV 0,45g Fp. 119/131 M 888
δV 0,85g Fp. 70/128 [α]D +16,2 M 695
ℓ 4,1g
Fp. 110/120
[α]D + 13,9
M 1110
3,7g 1250 ccm Alk. 25°
bis +5° bis 0° bis 0° bis −20° 14 Volum. 0° Mutterlauge
ℓI 0,15g Fp. 115/135 [α]D + 7,65
ℓII 0,35g Fp. 110/135 [α]D + 11,2 M 999
ℓIIa 0,28g Fp. 123/146 [α]D + 11,5 M 1040
ℓIII 0,5g Fp. 110/147 [α]D + 11,8 M 947
ℓIV 0,38g Fp. 100/128 [α]D + 14,1 M 803
ℓV 1,4g Fp. 70/155 [α]D + 21,5 M 850

Fig. 2.

mische mit einer gewissen Gleichmäßigkeit abscheiden; hierbei würde dann unter Umständen die niedere Drehung und das hohe Molekulargewicht des Dextrins die Kennzahlen der Cellobiose in dem Sinne verändern können, daß die für die „Procellose" gefundenen Konstanten herauskämen. Bevor ein einwandfreier Beweis für die Einheitlichkeit der „Procellose" vorliegt (die Feststellung konstanter Löslichkeit genügt *nicht*!), ist ihre Existenz als chemisches Individuum fraglich. Es ist endlich darauf hinzuweisen, daß irgendeine Reaktion, welche den genetischen Zusammenhang des Trisaccharides mit der Cellobiose beweist, von Bertrand und Benoist nicht mitgeteilt wird; die Bezeichnung „Procellose" ist deshalb unberechtigt.

Zwischen Celluloseacetat und den eben als uneinheitlich erwiesenen Acetatfraktionen von dem ungefähren Molekulargewicht der Trisaccharide stehen die Cellodextrinacetate der Gruppen III—V.

[1]) Es wäre ja immerhin denkbar, daß die Arbeitsweise nach Maquenne und Goodwine, die wir noch nicht nachgeprüft haben, die Bildung eines Trisaccharides veranlassen könnte.

[2]) Vgl. S. 74, 75, 77 die in heißem Alkohol schwer löslichen Dextrinacetate.

Digitized by Google

Um zu prüfen, ob sich Anzeichen für die Gegenwart von neuen einheitlichen Körpern in diesen Dextringruppen finden, ordnen wir alle untersuchten Dextrinpräparate nach Drehungsvermögen ([α] in Chloroform (als Abszisse in Fig. 3) und Molekulargewicht (als Ordinate). Die nicht unerhebliche Streuung der Werte ist vor allem in der ungenauen Bestimmung von großen Molekulargewichten (kolloide Stoffe, Aggregation[1]) begründet.[2]) Trotz der großen Fehlergrenzen der Einzelbestimmungen erkennt man aus Fig. 3 deutlich, daß für die Mole-

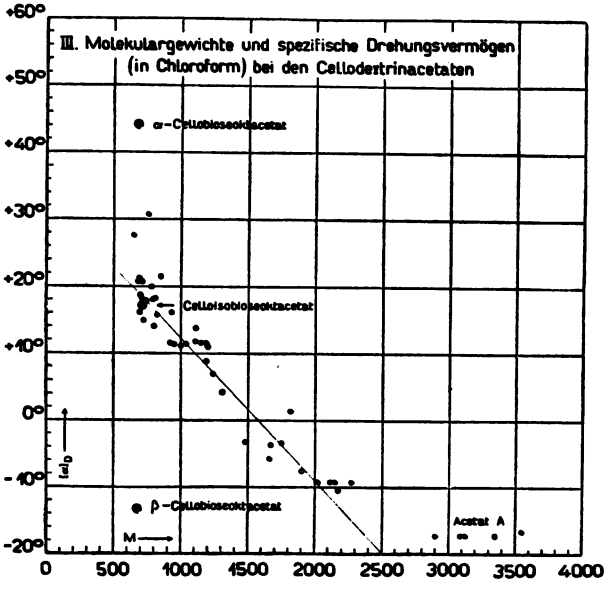


Fig. 3.

kulargewichte und Drehwerte eine *stetige* Beziehung gilt, die durchschnittlich *geradlinig* ist.

Legt man die häufig gebrauchte Annahme[3]) zugrunde, daß

[1]) Vgl. VIII. Mitteilung A. 435, 54ff. (1923).

[2]) Hinzu kommen mag die Schwierigkeit einer vollständigen Entfernung von Verunreinigungen, ferner gewisse Schwankungen im Acetylgehalt, die oft einige Procente betragen; wir haben die Dextrinacetate zur Vermeidung von Komplikationen *nicht* nachacetyliert.

[3]) Zu ihr hat sich jüngst wieder Staudinger bekannt. Helv. chim. acta VIII. 55 (1925).

Digitized by Google

der Abbau von einem großen Cellulosemolekül zur Cellobiose durch „Molekülverkleinerung" über die Dextrine führt, so hätte man in den Dextrinen Sprengstücke verschiedenster Molekulargröße zu erwarten. Wenn bei der Trennung eines derartigen Gemisches vieler chemischer Individuen keine Unstetigkeiten auftreten, wie es Fig. 3 zu erkennen gibt, so wäre dies nur unter der Voraussetzung verständlich, daß beispielsweise alle vorkommenden Disaccharide die doppelte Drehung wie die Tetrasaccharide zeigen usw. Ein solches Verhalten ist indessen unwahrscheinlich, und entspricht nicht den bekannten Beispielen. Bei den aus der Stärke gewonnenen Polyamylosen[1]) zeigen z. B. die Di-, Tri- und Hexamylose der α-Reihe einerseits und die Tri- und Hexamylose der β-Reihe andererseits recht ähnliche Drehwerte bei ganz verschiedenen, ihrer Benennung entsprechenden Molekulargewichten. Umgekehrt hat Cellobioseoktacetat bei gleichem Molekulargewicht einen mehr als doppelt so hohen Drehwert als das Celloisobioseacetat.[2])

Der Möglichkeit, daß Gemische aus α- und β-Formen derartige Unstetigkeiten verschleiern, begegnet die Beobachtung, daß sich hier Dextrine verschiedener Darstellung gleichartig verhalten; es wäre zu erwarten, daß bei verschiedener Darstellung Gemische aus α- und β-Formen wechselnde Zusammensetzungen haben.

Die aufgefundene *Stetigkeit* zwischen Molekulargewicht und Drehung läßt also mit hinreichender Sicherheit erkennen, daß unsere Acetate Gemische aus verhältnismäßig *wenigen* Stoffen sind, und die Annäherung an die gerade Linie zwischen Acetat A und Celloisobioseacetat deutet an, daß an den Gemischen *nur* diese beiden Stoffe beteiligt sind.

Immerhin kann man eine gewisse Abweichung[3]) von der geradlinigen

[1]) Pringsheim, Polysaccharide, 2. Aufl., S. 167. Berlin 1923.

[2]) Es sei erwähnt, daß Cellobioseheptacetat nach Fischer u. Zemplén [B. 43, 2539 (1910)] fast dieselben Konstanten besitzt wie Celloisobioseacetat, nämlich $[\alpha]_D$ in Chloroform = + 19,9°, Schmelzp. 195—197°. Wenn auch von vornherein das Vorkommen dieses Acetates in den Dextrinacetaten nicht ausgeschlossen wäre, so trifft dies nach den Ergebnissen der Verseifung doch in unserem Falle nicht zu.

[3]) Diese kann *nicht* durch die Gegenwart eines stark negativ drehenden Körpers, etwa β-Cellobioseoktacetat begründet werden, weil bei unserer sorgfältigen Fraktionierung nicht das geringste Anzeichen dieses Vorkommens gefunden wurde.

Digitized by Google

Verbindung zwischen den Punkten für Celluloseacetat A und Celloisobiose in dem Sinne erkennen, daß ein um so größeres Molekulargewicht gefunden wird, je mehr der Gehalt an kolloidem Acetat A in den Dextrinen zunimmt. Dies kann nicht befremden, weil mit zunehmender Konzentration der Dispersitätsgrad des Acetats A abnimmt[1]) und andererseits bei zunehmendem Gehalt des Kolloides auch mit der Zunahme der Adsorption von molekularem Celloisobioseacetat zu rechnen ist. Beide Einflüsse wirken in gleichem Sinne auf die Gefrierpunktsdepression und begründen zur Genüge die in Frage stehende Abweichung. Im übrigen hatte sich bei der Bestimmung von Molekulargewichten leicht und schwer löslicher Celluloseacetate früher[2]) ergeben, daß bei Mol.-Gew. von 3000 die größtmögliche Verteilung des Celluloseacetates im Lösungsmittel noch nicht erreicht ist. Fig. 3 zeigt, daß das aus streng linearer Beziehung von Drehwert und Molekulargewicht sich ergebende Molekulargewicht für Celluloseacetat A bei etwa 2500 liegen müßte.

Die Prüfung dieser Ableitung an künstlichen Gemischen aus Acetat A und Celloisobioseacetat ist beabsichtigt.

Die genetischen Beziehungen der Acetolysenprodukte zueinander.

Celluloseacetat ist eine erste Zwischenstufe beim acetolytischen Abbau der Cellulose. Dies geht ohne weiteres daraus hervor, daß aus ihm Cellobioseoktacetat erhalten werden kann (vgl. S. 83). Es ist bemerkenswert, daß hierbei die Ausbeute an Cellobioseacetat diejenige nicht erreicht, die bei der Behandlung der acetylfreien Cellulose erhalten wird. Hierauf kommen wir unten zurück. Diese Ausbeuteverminderung setzt sich bei den Dextrinacetaten, die schon teilweise hydrolysiert und dann weiter acetyliert worden sind, schnell in der Weise fort, daß nun mit zunehmendem Acetylgehalt sehr bald überhaupt kein Cellobioseoktacetat mehr erhalten wird. Dasselbe bestätigen die oben besprochenen Versuche, wonach aus reinem Celloisobioseacetat bei der Acetolyse ebenfalls *kein* Cellobioseoktacetat entsteht.

Ein entgegengesetztes Bild zeigen die acetylfreien Dextrine. Sie liefern stets Celluloseoktacetat und zwar nach Madsen mit guter Ausbeute. Diesen auffallenden Gegensatz in der Reaktion der Dextrinacetate und der acetylfreien Dextrine, der, wie aus der Literatur hervorgeht, schon mehrfach beobachtet

[1]) VIII. Mitteilung A. **435**, 56—57 (1923).
[2]) A. **435**, 56ff. (1923).

Digitized by Google

worden ist[1]), ist bis jetzt niemals bei der Erklärung des Acetolysenverlaufes berücksichtigt worden. Dieser Befund beweist, *daß Cellobiose nur aus solchen Produkten entstehen kann, deren bei der Hydrolyse freigelegte Hydroxylgruppe noch nicht acetyliert worden sind; andernfalls gehen diese Stoffe bei derselben Behandlung in wasserlösliche Monosederivate*[2]) *über.*

Hieraus ist eindeutig zu schließen, daß Cellobiose nicht in der Cellulose „vorgebildet" ist, sondern ein Umwandlungsprodukt der ersten Abbauprodukte, wie sie in den Cellulosedextrinen vorliegen, darstellt.

Es bleibt zunächst der Einwand, daß Cellobiose vielleicht doch zum *geringen* Teil aus der Cellulose unmittelbar, nicht über die Dextrine, gebildet werden könne. Hierfür sollen die Versuchsergebnisse eingehend erörtert werden. Eine Berechnung der Madsenschen Versuche, gibt die folgende Tabelle;

Nr.	Versuch		Cellobioseokt-acetat		Dextrin	Cellobioseokt-acetat		Dextrin	Cellobioseok acetat	
			g	% d. Th.	g	g	% d. Th.	g	g	% d. T
A	Dextrin Tab. VII Nr. 1				2	0,9	23			
B	Dextrin Tab. IX Nr. 3				1	0,5	25			
C	Dextrin Tab. X Nr. 2				2	1,4	35			
D	Dextrin Tab. XIII Nr. 2				1	1,0	50			
	Tab. XVIII S. 50/51	Watte g								
E	Nr. 1	9,3	5,1	22,8	5,2	2,0	20,1	2,7	0,8	12,3
F	Nr. 2	9,3	4,8	21,4	6,0	2,6	18,0	3,0	1,1	15,2
G	Nr. 3	9,3	5,8	25,9	4,9	1,5	12,7	3,1	0,6	8,04
H	Nr. 4	9,3	4,5	20,1	6,1	3,0	20,4	2,0	0,7	14,5
J	Nr. 5	9,3	4,0	17,9	6,0	2,7	18,7	2,2	0,5	9,4

Die Tabelle zeigt, daß es möglich ist, aus Dextrinen Ausbeuten von derselben Höhe an Cellobioseoktacetat (bei D sogar höher) wie aus Watte zu erhalten. Im allgemeinen zeigt sich

[1]) Madsen, a. a. O., S. 25 u. 48; Freudenberg, B. 54, 771 (1921).
[2]) Ost, A. 398, 342 (1913).

Digitized by Google

dann aber mit der zunehmenden Abbaustufe doch ein langsames Sinken der Ausbeuten. Es liegt dies indessen in der Methode der Acetolyse, die für lösliche und daher auch empfindlichere Dextrine wesentlich abgeänderte Bedingungen verlangt. Uns ist es bisher gelungen, wie oben schon hervorgehoben, aus Celloisobiose ohne besondere Schwierigkeiten 25 Proc. Ausbeute an Cellobioseoktacetat zu erhalten, aus einem Knothschen Acetylierungsversuch (S. 82 Anm. 2) errechnen sich nach dem Drehwert sogar 40 Proc. d. Th.

Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß Cellobiose niemals aufgefunden wird, ohne daß gleichzeitig Dextrine auftreten.

Wenn es auch notwendig ist, das Versuchsmaterial durch ein genaues Studium der Dextrinacetolyse zu vervollständigen, so darf doch jetzt mit Bestimmtheit ausgesprochen werden, daß der wesentliche Teil der Acetolysenreaktion über die Dextrine durch Umlagerung zur Cellobiose führt.

Die oben entwickelten Anschauungen über die Natur der Cellodextrinacetate führen dann mit Notwendigkeit dazu, der Celloisobiose als dem wesentlichsten Bestandteil der löslichen Dextrinacetate die entscheidende Rolle für den weiteren Reaktionsverlauf zuzuweisen. Von ihr führen offenbar zwei Wege, einer durch Hydrolyse direkt, der zweite über die Umlagerung zur Cellobiose zur Monosestufe, wobei als Endprodukt die Glucose auftritt.

Es scheint uns nach diesen Befunden geraten, auch für die Bildung der Glucose, wenigstens soweit ihre Herkunft aus der Celloisobiose in Frage kommt, die Möglichkeit einer labilen Monosezwischenform mit in Betracht zu ziehen. Hierüber ist eine Untersuchung in Gang.

Das Schema des Acetolysenverlaufes.

Nach diesen wichtigen Feststellungen soll der Versuch gemacht werden, über den Verlauf der Acetolysenreaktionen und besonders über die viel diskutierte Cellobioseausbeute ein einheitliches und verständliches Bild zu gewinnen.

Nach Ost und seinen Mitarbeitern haben Karrer und Widmer[1]) sowie Freudenberg[2]) Versuche veröffentlicht, um über die Höhe der möglichen Ausbeute an Cellobioseoktacetat

[1]) Helv. chim. acta IV. 174 (1921). [2]) B. 54, 767 (1921).

Digitized by Google

Gewißheit zu erlangen, die selten über 40 Proc. d. Th. hinausgehen. Sowohl Karrer und Widmer wie Freudenberg haben der möglichen Cellobioseausbeute dadurch näher zu kommen versucht, daß sie die Verluste an Cellobioseoktacetat, die in Berührung mit dem Acetolysengemisch eintreten, zu bestimmen versuchten.

		Substanz g	Essigsäureanhydrid g	H_2SO_4 ccm	Dauer	Temp.	pro 100 ccm Anhydrid: Subst. g	pro 100 ccm Anhydrid: H_2SO_4 ccm	Cellobioseoktacetat: aus	Cellobioseoktacetat: % d. Th.
Karrer und Widmer	1.	5	20	2,6	30″	105°	25	13	Cellulose	14
	2.	5	20	2,6	30″	105°	25	13	Cellobiose	15
	3.	5	20	2,6	30″	105°	25	13	Cellobioseoktacetat	31
	4.	5	10	1,3	30″	105°	50	13	Cellobioseoktacetat	35
Freudenberg	5.	5	27,5	4	12d	ca. 15°	18,4	14,8	Cellobioseoktacetat	75
	6.	3,42	38	5,5	12d	ca. 15°	9	14,5	Cellobiose	79

Die Versuche von Karrer und Widmer sind bei 105° ausgeführt, einer Temperatur, bei welcher die höchsten Ausbeuten an Cellobiose nicht erhalten werden können; die Verluste an Oktacetylcellobiose sind, wie in der Tabelle gezeigt ist, ganz außerordentlich hoch (85 bzw. 70 Proc.). Es ist nicht möglich, aus diesen besonders ungünstigen Reaktionsverhältnissen bezüglich der Ausbeuten Schlüsse von ausreichender Beweiskraft zu ziehen.

Wesentlich anders liegen die Verhältnisse bei den Freudenbergschen Versuchen, die unter milden Reaktionsbedingungen durchgeführt sind. Wir könnten sie ohne weiteres als stichhaltig anerkennen, wenn der Beweis dafür erbracht worden wäre, daß die gesamte im Parallelversuch der Wirkung des Acetolysengemisches ausgesetzte Menge an Cellobioseoktacetat auch bei der Baumwollacetolyse während derselben Zeitdauer diese Einwirkung erlitten hätte. Nach der Freudenbergschen Vorstellung über den Acetolysenablauf muß man jedoch annehmen, daß das Oktacetat *während eines längeren Zeitraumes kontinuierlich* gebildet wird, wobei gleichzeitig ein bestimmter

Digitized by Google

Bruchteil wieder abgebaut wird; die jeweiligen Konzentrationen des gebildeten Oktacetates sind aber unbekannt[1]) und können unseres Erachtens nicht der gesamten experimentell ermittelten Cellobioseausbeute gleich gesetzt werden, wenn man die bisherigen Vorstellungen über den Reaktionsverlauf als zutreffend ansieht. Durch die aus unseren Versuchen sich ergebende Feststellung, daß die Cellobiosebildung in einem bestimmt abgegrenzten Zeitraum zu Beginn der Reaktion stattfindet und bald mit rasch fortschreitender Acetylierung der Hydrolysenprodukte ganz aufhört[2]), ist das fehlende Beweisstück für die Freudenbergsche Interpretation erbracht, der Freudenbergsche Parallelversuch gewinnt nunmehr seine Berechtigung. Die Begründung dafür, daß das Cellobioseacetat so lange in Lösung bleibt und erst verhältnismäßig spät auskrystallisiert, ist sicher darin zu suchen, daß die zunächst kolloiden Dextrinacetate in bekannter Weise die Krystallisation verhindern, die erst im Laufe ihrer zunehmenden Hydrolyse erfolgt.

Sind unsere Verstellungen von der Acetolyse richtig, *so muß sich ihr Gesamtverlauf aus dem jeweiligen Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von Sulfolyse, Acetylierung und Umlagerung lückenlos aufbauen lassen.* Fig. 4 gibt den Versuch einer folgerichtigen Durchführung dieses Prinzips wieder. Die horizontalen Pfeile stellen die *Sulfolyse*, die vertikalen die *Acetylierung*, die schräg nach oben gerichteten die *Umlagerung* dar. Das Verhältnis der in den verschiedenen Richtungen umgesetzten Mengen ist durch die Länge der von jedem Punkte ausgehenden Pfeile quantitativ ausgedrückt. Bezüglich der absoluten Werte dieser Größen sind keine Angaben vorhanden; deshalb soll der Vergleich der umgesetzten Mengen für die Acetylierung von verschiedenen Punkten aus nur so weit gelten, als er ganz allgemein aussagt, daß die absoluten Werte an einem Punkt größer oder kleiner sind als an einem andern. Für die horizontalen Pfeile, die die Hydrolyse bezeichnen, ist der Maßstab sicher zu groß; sie tritt gegenüber der Acetylierung wohl in Wirklichkeit noch stärker zurück als dies in der Zeichnung der Fall

[1]) Vgl. hierzu auch die Ausführung in der IV. Mitteilung Z. Ang. **34**, 449 (1921) und VIII. Mitteilung A. **435**, 130 ff. (1923).

[2]) Vgl. die Bestätigung dieses Befundes durch die Ergebnisse der Acetolyse von Acetat A, Versuchsteil, S. 107.

Digitized by Google

ist. Für die Reaktionsdauer sind insgesamt etwa 14 Tage angenommen; die Ausbeuten entsprechen einer normalen bei

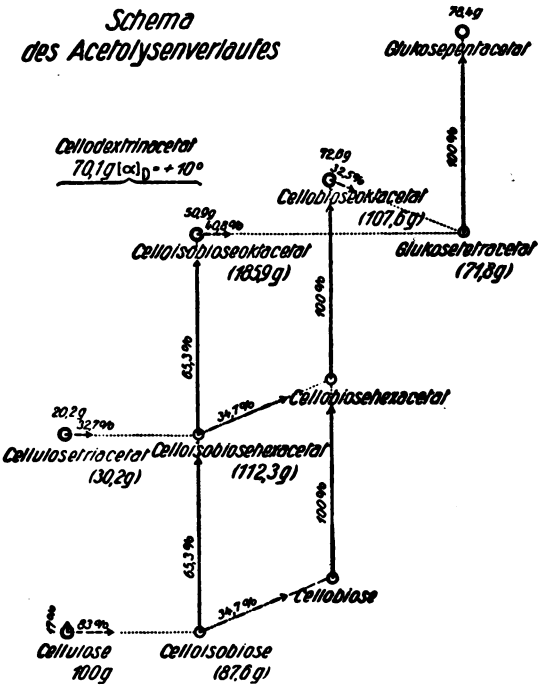


Fig. 4.

Zimmertemperatur mit etwa 10 Proc. Schwefelsäure verlaufenden Acetolyse. Die relative Dauer der einzelnen Phasen kann nur annähernd geschätzt werden. Die experimentellen Daten und die für die Aufstellung des Schemas aus ihnen gezogenen Schlüsse sind folgende:

1. Die Aufarbeitung eines normalen Acetolysenansatzes bei Zimmertemperatur liefert etwa zu je $^1/_3$ Cellobioseoktacetat (33—34% d. Th.), Dextrinacetate und wasserlösliche Produkte (Monosederivate).

2. Cellulosetriacetat liefert beim acetolytischen Abbau ebenfalls dieselben Produkte, jedoch Cellobioseoktacetat in unverkennbar geringerer Ausbeute. Hieraus ergibt sich in Kombination mit 1., daß bei acetylfreier Cellulose als Ausgangsmaterial noch ein zweiter Weg für die Cellobiosebildung, näm-

Digitized by Google

lich der über die nicht- oder minderacetylierte Celloisobiose hinzukommen muß, um die Ausbeute entsprechend zu erhöhen; daher die der üblichen Anschauung widersprechende Annahme, daß zuerst der größte Umsatz nicht in Richtung der Acetylierung, sondern in der der Sulfolyse erfolgen muß. In Anbetracht der zunächst äußerst langsamen Acetylierung der freien Cellulose ist dies durchaus wahrscheinlich, und wird dadurch bestätigt, daß nach Madsen bei Ansätzen mit Essigsäureanhydrid ohne Eisessigzusatz bei 30—40° die höchsten Cellobioseausbeuten nur bei großer Schwefelsäurekonzentration von etwa 15 bis 20 Proc. zu erreichen sind[1]); analog verwendet auch Freudenberg bei gewöhnlicher Temperatur ähnliche Schwefelsäurekonzentrationen.

3. Entsprechend der aus Fig. 3 gezogenen Schlußfolgerung über die Zusammensetzung der Dextrinacetate aus Celluloseacetat und Celloisobioseacetat bleibt im Schema während der Acetolyse eine gewisse Menge Celluloseacetat erhalten, die etwa den beobachteten Drehwerten der Dextrinacetate entspricht.

4. Nach Freudenberg findet bei Zimmertemperatur im Acetolysengemisch die Acetylierung freier Cellobiose in etwa 2 bis 3 Stunden statt. In dieser Zeit ist die sulfolytische Wirkung im Verhältnis zur acetylierenden als verschwindend gering anzusehen. Deshalb werden für Cellobiose die durch Sulfolyse eintretenden Verluste erst nach erfolgter Acetylierung beim weiteren Stehen des Ansatzes erfolgend angenommen.

Die Gültigkeit dieser Schlußfolgerung auch für die Celloisobiose und ihre Acetate muß auf Grund vorläufiger Beobachtungen bezweifelt werden. Im Schema bedeutet demnach die durch Spaltung von Celloisobioseoktacetat in Glucose abgebaute Menge nur den Gesamtverlust an Celloisobiose während der Reaktion.

5. Aus den Freudenbergschen Angaben ist ersichtlich, daß die wasserlöslichen Anteile etwa zur Hälfte aus dem Cellobioseoktacetat entstanden sind. Danach wäre also die andere Hälfte aus dem Celloisobioseacetat entstanden anzunehmen. Der Verlust an Cellobioseoktacetat beträgt nach diesem Autor mindestens 25 Proc. d. Th.

6. Nach Ost[2]) entstehen aus Acetolysenansätzen mit

[1]) A. a. O., S. 16, Tabelle 2.
[2]) A. 398, 333 (1913).

Digitized by Google

10 proc. Schwefelsäure die Glucoseacetate meist als Tetraacetate; dementsprechend liefert unser Schema $^1/_3$ der Gesamtausbeute an Glucosetetraacetat, während die Ausbeute an Pentacetat größer ist als in Wirklichkeit gefunden wird.

7. Entsprechend unseren Versuchen wird aus Celloisobioseoktacetat kein Cellobioseoktacetat gebildet.

8. Die unmittelbare Bildung von Glucose aus Cellulose, wie sie z. B. das Schema der VIII. Mitteilung[1]) annimmt, läßt sich nach den bisherigen Versuchen nicht ganz ausschließen. Der Hauptgrund, warum diese Möglichkeit der Glucosebildung früher herangezogen wurde, fällt fort, nachdem neben dem Weg über die Cellobiose noch der über die Celloisobiose für die Entstehung von Glucose eröffnet worden ist.

9. Eine Abänderung der Reaktionsbedingungen (Säurekonzentration, Temperatur usw.) würde sich im Acetolysenschema durch Verschiebung des Verhältnisses der Reaktionsgeschwindigkeiten zu erkennen geben und damit das Zustandekommen z. B. höherer bzw. niederer Cellobioseausbeuten zur Folge haben (vgl. die höheren Ausbeuten von Ost[2]).

Die Berücksichtigung aller dieser auf verschiedenem Wege ermittelten Befunde in demselben Reaktionsschema schützt davor, daß eine der Wirklichkeit in wesentlichen Punkten widersprechende Darstellung entsteht. So dürfen wir, bei aller Betonung der Notwendigkeit, Einzelheiten der interessanten Reaktion nach der quantitativen Seite hin aufzuklären, doch das hier aus einer einheitlichen Grundvorstellung entworfene Bild im großen und ganzen für zutreffend halten.

Die Folgerungen für den Aufbau der Cellulose,

welche sich aus dem Vorangehenden ergeben, beziehen sich in erster Linie auf die Entstehung der Glucose im Verlaufe der Acetolyse. Die Forderung einer Glucosebildung auf einem anderen Wege als über die Cellobiose, die von Hess[3]) und Irvine[4]) als Einwand gegen die von Ost[5]), Pringsheim[6])

[1]) A. **435**, 134 (1923).
[2]) A. **398**, 337 (1913).
[3]) Z. El. Ch. **26**, 232 (1920).
[4]) Soc. **123**, 518 (1923).
[5]) A. **398**, 333 (1923).
[6]) Polysaccharide 2. Aufl., S. 219, Berlin 1923.

Digitized by Google

und Karrer[1]) verfochtene Anschauung erhoben wurde, daß 100 Proc. Cellobiose in der Cellulose „vorgebildet" seien, ist für die Acetolyse nach Franchimont durchaus berechtigt. Unser Schema zeigt indessen, daß es auch nicht notwendig ist, die bei der Acetolyse erfolgende Bildung von Glucose neben einem Disaccharid schon im Formelbild der Cellulose zum Ausdruck zu bringen. Im Zusammenhang mit dem erfolglosen Suchen nach einem Trisaccharid spricht dies auch gegen die Irvinesche Celluloseformel. Dagegen besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß Cellulose quantitativ in Celloisobiose überführbar ist; hierüber sind Versuche in Gang.

Die Cellobiose und ihre Konstitution verliert für die Celluloseforschung an Bedeutung gegenüber der Notwendigkeit, die Celloisobiose aufzuklären.

Die in dieser Arbeit der irreversiblen Umwandlung von Celloisobiose in Cellobiose zugewiesene Bedeutung zeigt, daß höchstwahrscheinlich labile Isomere[2]) der gewöhnlichen Zucker bzw. ihre Anhydride auch der Cellulose zugrunde liegen.[3]) Die Reaktionen der Celloisobiose sind noch zu wenig erforscht[4]), um ein klares Bild ihres Aufbaues zu erhalten. So möchten wir auch die Frage nach ihrer Entstehung aus Cellulose noch nicht näher diskutieren, aber betonen, daß zwischen den neuen Befunden und dem Verhalten der Cellulose in Kupferamminlösung[5]), wonach selbständige $C_6H_{10}O_5$-Gruppen in der Cellulose angenommen werden müssen, ein grundsätzlicher Widerspruch nicht besteht.

---

[1]) Z. Ang. 35, 90 (1922).

[2]) Vgl. hierzu bereits Hess, A. 435, 132, 134 (1923).

[3]) Hierher gehört auch die Beobachtung von Hess, Wittelsbach und Messmer [Z. Ang. 34, 449 (1921); A. 435, 133 (1923)], daß bei der Acetolyse der Äthylcellulose ein entsprechendes Cellobiosederivat *nicht* aufgefunden wurde.

[4]) Mit der Konstitutionsaufklärung der Celloisobiose sind wir beschäftigt und behalten uns diese Aufgabe vor. Es ist von besonderem Interesse, festzustellen, ob auch der Cellobiosebildung aus Lichenin Celloisobiose vorangeht. Auch diese Frage wird von uns geprüft.

[5]) Hess, Weltzien u. Messmer, A. 435, 18 (1923). Vgl. hierzu auch Hess und Messmer, Koll. Z. 1925 (im Druck).

Digitized by Google

Tabel

Nummer	Material			Ansatz			Einwirk. bis zur Auflös. d. Baumwolle		„Reifung"		Rohprodukt					
											Ausbeute		Eigenschaften			
		Gramm	H_2O (Proc.)	Acetylchlorid [1])	Anhydrid	Eisessig	Zeit in Tagen	Temperatur (°)	Zeit in Tagen	Temperatur (°)	Gramm	Proc. [2])	Schmelzp. (°)	$[\alpha]_D$ (°)	Proc. Cl	Proc. Essig-
39	Baumwolle gebleicht, entfettet, *über P_2O_5 getrocknet*	75	4,8	600	—	—	18	18—20	—	—	[143,5] noch etwas acetylchloridhaltig	[107]	—	—	—	-
46	Baumwolle *über P_2O_5 getrocknet*	5	0	50	0,5	—	20	18—20	—	—	8,8	98,9	245	−11,18	0,90	65
50	Baumwolle *lufttrocken*	10	5,1	100	—	1,0	7	18—20	—	—	16,6	98,4	250	−9,09	0,58	73
51	Baumwolle entfettet, gebleicht, *lufttrocken*	10	5,9	100	—	—	6	24—27	3	25	17,1	102,1	215	±0	1,31	65
52	desgl.	10	5,9	100	—	0,5	6	25	3	25	16,8	100,2	215	±0	1,24	65
53	desgl.	10	5,9	100	—	1,0	6	25	3	25	16,4	98,0	210	+0,07	1,24	65

[1]) **Außerdem war Salzsäure zu Beginn der Reaktion zugesetzt worden, indem 50 ccm Acetylchlorid bei − 20° mit Chlorwasserstoff gesättigt zugegeben wurden.**

[2]) **Bezogen auf Cellulosetriacetat.**

[3]) **Diese Bestimmungen wurden noch durch alkalische Verseifung ausgeführt. Die Werte liegen deshalb zu hoch [vgl. A. 435, 64 (1923)].**

Digitized by Google

I A.

Chloroform/Ätherfällung						Eisessig/Ätherfällung										
Fällung			Ausbeute		Rückstand der Mutterlauge (g)	Fällung			Ausbeute		Eigenschaften					Rückstand der Mutterlaugen (g)
Gramm	Chloroform (ccm)	Äther (ccm)	Gramm	Proc.		Gramm	Eisessig (ccm)	Äther (ccm)	Gramm	Proc.	Schmelzp (°)	$[\alpha]_D$ (°)	Proc. Cl	Proc. Essigsäure [4])	Mol.-Gew.	
–	1435	1435	101,7	76,2	11,0	a) 100	2150	4300	34,3	25,6	240	–13,07	0,56	6,35	—	20,4
						b) [4]) —	1200	1200	26,8	20,0	210	–10,30	0,53	—		
						c) —	600	600	17,1	12,5	205	–5,6	0,69	63,8		
–	–	–	–	–	–	5,35	22	250	4,62 [5]) (7,60)	85,4	272	–13,3	0,72	—	—	0,6
–	–	–	–	–	–	10	40	200	8,4 (13,95)	82,5	275	–14,25	0,57	—	—	1,3
–	–	–	–	–	–	a) 10,0 [6])	40	200	7,1 (12,15)	72,6	240	—	—	—	—	2,8
b) 6,0	40	80	5,85	—	0,20	c) 5,7	57	114	3,9	—	250	–10,47	0,36	63,1	2170	1,6
–	–	–	–	–	–	a) 10,0 [6])	40	200	7,2 (12,1)	72,3	240	—	—	—	—	2,2
b) 6,0	40	80	—	—	0,15	c) 5,85	59	118	4,2	—	253	–9,22	0,50	65,0	2150	1,4
–	–	–	–	–	–	10,0	40	200	7,4 (12,15)	72,6	242	—	—	—	—	2,2
						6,0	60	120	4,1	—	250	–9,16	0,36	64,3	2270	1,9

[4]) **Fällung b ist mit der Mutterlauge von Fällung a, Fällung c mit der von b vorgenommen.**

[5]) **Der Wert in der Klammer entspricht der Ausbeute ohne Abzug der für Analysen usw. bei den vorangehenden Operationen verbrauchten Mengen.**

[6]) **Diese Fällung wurde zunächst vorgenommen, dann b), dann c).**

Digitized by Google

Beschreibung der Versuche.

Die Cellodextrinacetate der Einwirkung von Acetylchlorid–Salzsäure auf Baumwolle.

Ihre *Darstellung* unterscheidet sich von der für das Acetat A früher angegebenen [A. 435, 62 (1923)] dadurch, daß man nach erfolgter Auflösung der Baumwolle im Acetylierungsgemisch noch einige Zeit bei Raumtemperatur bzw. 0° (vgl. Tabelle I A und I B unter „Reifung") stehen läßt.

Tabelle

Nummer	Material			Ansatz		Einwirk. bis zur Auflös. d. Baumwolle		„Reifung"		Rohprodukt				
										Ausbeute		Eigenschaften		
		Gramm	H_2O (Proc.)	Acetylchlorid	Anhydrid	Zeit in Tagen	Temperatur (°)	Zeit in Tagen	Temperatur (°)	Gramm	Proc.	Schmelzp. (°)	$[\alpha]_D$ (°)	Proc. Cl
56	Baumwolle entfettet, gebleicht, *lufttrocken*	15	6,11	150	—	4	20	4	0	25,7	101,5	240	−8,78	0,76
55	desgl.	15	6,11	150	—	4	20	8	0	24,4	96,6	240	−10,14	1,60
57	„	15	6,11	150	—	4	20	16	0	24,9	98,5	220	−6,67	1,13
58	„	15	6,11	150	—	4	20	32	0	25,2	99,5	205–220	−2,17	1,58
61	„	15	6,69	150	—	5	18—20	27	0	26,5	104,8	207–227	+0,26	0,92
62	„	10	6,69	100	11	5	18—20	27	0	18,6	111	205–240	−3,57	1,72
63	„	10	6,69	50	50	5	18—20	27	0	16,6	99,0	210–250	−11,04	1,74

Digitized by Google

Die *Aufarbeitung* erfolgte, wie früher beschrieben [A. **435**, 58 (1923)]. Die *Reinigung* vollzogen wir entweder durch Fällung in Chloroform mit Äther und darauffolgend in Eisessig mit Äther, so wie es früher beschrieben ist, oder durch Behandlung mit siedendem Alkohol (vgl. Tabelle I B). In diesem Falle kochen wir so lange mit absolutem Alkohol aus, bis sich nichts mehr löst, filtrieren heiß, kühlen auf 0° und saugen den Niederschlag ab. Die gelben Mutterlaugen enthalten dann die stark reduzierenden chlorhaltigen Anteile, während die aus Alkohol umgelösten Dextrinacetate weiß und körnig sind. Die genauen Einzelheiten ergeben sich aus den Zusammenstellungen in Tabelle I A und I B.

I B.

Fraktion 1 Alkohol löslich						Molekulargew. der alkohollöslichen Fraktionen	Fraktion 2 Alkohol unlöslich					Rückstand der Mutterlauge in Gramm
Ausbeute		Eigenschaften					Ausbeute		Eigenschaften			
Gramm	Proc.	Schmelzp. (°)	$[\alpha]_D$ (°)	Proc. Cl	Proc. Essigsäure[1])		Gramm	Proc.	Schmelzp. (°)	Proc. Cl	$[\alpha]_D$ (°)	
1,1 (1,35)	5,35	150—200	−3,25	0,79	59,20	1483	16,0 (19,6)	77,3	272	0,21	−17,9	1,9
2,1 (2,4)	9,9	155—205	−3,58	0,66	61,75	1665	16,7 (19,1)	75,5	265	0,66	−17,5	2,3
2,7 (3,02)	12,0	150—210	−5,71	0,66	60,43	1659	14,9 (16,9)	66,7	265	0,46	−14,27	4,6
völlig alkohollöslich geworden und zersetzt							—	—	—	—	—	25,2
3,95 (4,35)	17,8	160—208	−4,6	0,67	—	—	11,8 (13,05)	49,5	257	1,27	−14,50	6,0
2,05	11,0	160—230	−7,6	0,66	—	1902	10,4	63	270	1,95	−17,5	3,05
1,45 (2,45)	9,65	160—220	−3,4	0,68	61,9	1748	10,2 (11,3)	68	267	0,23	−16,0	2,85

[1]) Bestimmt nach dem Verfahren vgl. S. 110.

Digitized by Google

Die Acetolyse von Baumwolle nach Ost und Knoth.

Die Angaben von Knoth[1]) wurden im allgemeinen eingehalten. Drei Ansätze zu je 60 g Baumwolle, 210 g Essigsäureanhydrid, 300 g Eisessig und 24 g Schwefelsäure gaben nach 17 tägigem Stehen bei 30° und nachfolgendem Eingießen in je 4,5 Liter Eiswasser eine Gesamtausbeute von 218 g Rohacetaten (62 Proc. d. Th.[2])). 198 g hiervon wurden mit warmem Äther im Soxleth fraktionsweise (vgl. Schema I S. 79, Fraktion 1—6) erschöpfend extrahiert. Aus dem Rückstand wurden nach dem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol 77 g reine Oktacetylcellobiose (d. i. 22 Proc. d. Th.) gewonnen. Berücksichtigt man noch weitere Mengen hiervon in den schwerer löslichen Anteilen der ätherlöslichen Fraktionen (vgl. Schema I S. 79, Fraktion 4—6), die sich nach dem Drehwert schätzen lassen, so ergeben sich insgesamt etwa 90 g gebildetes Cellobioseoktacetat, d. i. 25 Proc. d. Th. Bei der Reinigung des Cellobioseoktacetatpräparates waren 11,7 g Sirup in den Mutterlaugen abgefallen, die unberücksichtigt bleiben. Die in die Fraktionen 1—6 aufgeteilten ätherlöslichen Dextrinacetate betrugen nach Abzug des ihnen beigemischten, aus dem Drehwert geschätzten Cellobioseoktacetat insgesamt 95 g, von denen die drei ersten Fraktionen der auf S. 78 erörterten Fraktionierung unterworfen wurden. Hierbei wurden die Acetate in der eben notwendigen Menge Alkohol bei der angegebenen Temperatur gelöst und die Lösungen in verschlossenen Pulverflaschen im Bade von konstanter Temperatur bis zur völligen Abscheidung des unlöslichen Anteiles stehen gelassen, was oft mehrere Tage dauert. Einige Fraktionen wurden im Anfang, sofern sie nicht körnig und leicht filtrierbar waren, nach Abgießen des Alkohols in Aceton gelöst und in Wasser gegossen, worauf sich die Acetate körnig abschieden. Da hierbei indessen ein Verlust von etwa 15 Proc. eintrat (vgl. die Summe der Ausbeuten von Fraktion α, α', β, γ), wurde bei den nachfolgenden Fraktionierungen von dieser Umfällung abgesehen. Die Abscheidungen wurden schnell abgesaugt und mit wenig Alkohol derselben Temperatur gewaschen.

Fraktionierung eines Gemisches von α- und β-Cellobioseoktacetat.

Um die beschriebene Trennungsmethode zu prüfen, wurde ein Gemisch von α- und β-Cellobioseoktacetat derselben Operation unterworfen. 1,1 g α-Cellobioseoktacetat (Schmelzp. 226°; $[\alpha]_D = +44{,}1°$) wurden mit 0,9 g β-Cellobioseoktacetat (Schmelzp. 198/199°; $[\alpha]_D = -13{,}3°$) im Mörser fein gemischt (Mischung A). 1,95 g dieser Mischung wurden mit 800 ccm Äthylalkohol geschüttelt und endlich auf 63° erwärmt, worauf Lösung erfolgte.

Im nachfolgenden Falle ist demnach die Trennung in der Hauptsache schon bei der ersten Fraktionierung erfolgt, indem das α-Oktacetat (A 1) schon in recht reinem Zustande gewonnen wurde. Wenn auch das β-Acetat durch seine größere Löslichkeit quantitativ schwerer wieder zu gewinnen ist, zeigt doch die Fraktion A 2 eine erhebliche Anreicherung hieran. Nach

[1]) A. a. O. S. 2. [2]) Bezogen auf Bioseoktacetat.

Digitized by Google

nochmaligem Umlösen waren übrigens beide Fraktionen rein. Diese Trennung hat noch insofern Bedeutung, als auch sie beurteilen läßt, daß in unserem Celloisobioseacetat α- bzw. β-Cellobioseoktacetat nicht enthalten ist.

1,95 g Mischung A
Schmelzp. 192°
$[\alpha]_D = +16{,}2°$

800 ccm Alkohol 63°

bis + 20°	bis + 12°	bis 0°	½ Volum 0°	Mutterlaugenrückstand
A 1 0,97 g Schmelzp. 217/218° $[\alpha]_D = +35{,}0°$ verfilzte Nadeln	A 2 0,32 g Schmelzp. 193/194° $[\alpha]_D = -5.3°$ lange Nadeln	A 3 0,17 g Schmelzp. 192° $[\alpha]_D = +2{,}1°$	A 4 0,09 g Schmelzp. 185° $[\alpha]_D = +1{,}1°$	A 5 0,18 g Schmelzp. 175/182° $[\alpha]_D = +4{,}3°$

Krystallisiertes Cellodextrinacetat. (*Celloisobioseacetat.*)

Die Präparate stellen weiße, körnige Pulver dar, die im polarisierten Licht die S. 78 beschriebenen Auslöschungserscheinungen zeigen, wobei Nadeln häufig erkennbar sind, während der Hintergrund des Bildes aus „Kreuzen" besteht. Bei etwa 600facher Vergrößerung lassen sich die kleinen Prismen auch im gewöhnlichen Licht einwandfrei erkennen.

Fraktion a) Schema I: $[\alpha]_D^{20} = \frac{100.0{,}11}{1.0{,}632} = +17{,}4$,

$$M = \frac{450.100.0{,}01112}{7{,}0.0{,}10053} = 711 \text{ (in Campher).}^1)$$

0,1480 g Subst.: 27,55 ccm $Ba(OH)_2$ ($f = 0{,}06067$).

$(C_{12}H_{14}O_3)(OCOCH_3)_8$ (678,24) Ber. CH_3COOH 70,80
Gef. „ 67,80.[2])

Auch das krystallisierte Celloisobioseacetat zeigt einen niedrigeren Acetylgehalt, als der Theorie für 8 Acetylgruppen entspricht. Auf eine Nachacetylierung haben wir vorläufig aus den auf S. 78, Anm. 4, angegebenen Gründen verzichtet.

Fraktion VI (Schema I): $[\alpha]_D^{20} = \frac{100.0{,}205}{1.0{,}989} = +20{,}8$,

$$M = \frac{450.100.0{,}00920}{5{,}4.0{,}1080} = 710 \text{ (in Campher).}$$

[1]) Einzelheiten vgl. S. 109 ff. [2]) Vgl. S. 110.

Digitized by Google

Fraktion $\delta\,\iota\,\vartheta\,5$ (aus den vereinigten Fraktionen δ V, ι V, ϑ durch erneutes Fraktionieren erhalten): Schmelzp. 200—212°.

$$[\alpha]_D^{18^0} = \frac{100.0{,}0175}{1.0{,}963} = +\,18{,}2^0,$$

$$M = \frac{450.100.0{,}01022}{6{,}2.0{,}1028} = 705 \text{ (in Campher).}$$

Trennung eines Cellodextrinacetates mit Äther.

Die Fraktion δ I ($[\alpha]_D = +\,8{,}5$; M = 1175; Schema II, S. 86), aus den ursprünglich ätherlöslichen Acetaten stammend, wurde mit siedendem Äther erschöpfend ausgezogen; ein erheblicher Anteil (δ I u) blieb nunmehr unlöslich zurück, während ein anderer Teil (δ I l) in Lösung ging:

$$\delta \text{ I u: } [\alpha]_D^{18} = \frac{100.0{,}01}{1.0{,}648} = +\,1{,}5^0; \quad M = 1820$$

$$\delta \text{ I l: } [\alpha]_D^{18} = \frac{100.0{,}10}{1.0{,}852} = +\,11{,}7^0; \quad M = 1190$$

Verseifung der Dextrinacetate mit Bariummethylat.

100 g Bariumoxyd von Kahlbaum wurden mit 200 ccm Methylalkohol versetzt (Kolben mit Rückflußkühler). Nach erfolgter heftiger Umsetzung

$$2\,BaO + 2\,CH_3OH \longrightarrow Ba(OCH_3)_2 + Ba(OH)_2$$

wurde mit Methylalkohol zum Liter verdünnt, vom Bariumhydroxyd abfiltriert und die gelbliche Lösung in brauner Standflasche aufbewahrt. Einstellung mit $^n/_5$-HCl.

Zur Verseifung wurde die Bariummethylatlösung aus einer Bürette zur eisgekühlten Lösung der Acetate in Methylalkohol gegeben und 12 Stunden im Eisschrank belassen. Eine fast augenblicklich ausfallende Bariumverbindung des Zuckers setzte sich als schwerer Niederschlag zu Boden. Durch Zugabe der berechneten Menge von etwa 0,7 n-Schwefelsäure wurde das Barium ausgefällt, abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingedunstet. Man erhält so in guter Ausbeute (85 Proc. d. Th.) hellgelbe, noch eine geringe Menge Barium enthaltende Sirupe. Die schwache Gelbfärbung zeigt, daß auch aus reinen krystallinischen Präparaten bei dieser gelinden Methode Zersetzungsprodukte entstehen, was sich in der mangelnden Neigung der Verseifungsprodukte zum Krystallisieren sowie im Auftreten niedriger drehender Produkte zeigt. Erst durch Fraktionierung der Sirupe entsteht reine krystallisierte Substanz.

Die verseiften und fraktionierten Präparate gaben in Wasser folgende Drehwerte (Mikropolarisationen nach E. Fischer):

Fraktion Z I: (vgl. S. 81)

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{100 \cdot 0{,}435}{1 \cdot 2{,}41} = +\,20{,}2^0 \text{ (nach } 2^1/_2{}^h),$$

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{100 \cdot 0{,}44}{1 \cdot 2{,}41} = +\,20{,}4^0 \text{ (nach } 20^h).$$

Digitized by Google

Fraktion Z, II: $[\alpha]_D^{16} = \frac{100 \cdot 0{,}49}{1 \cdot 1{,}946} = +26{,}4^\circ$ (nach 1^h),

$[\alpha]_D^{16} = \frac{100 \cdot 0{,}44}{1 \cdot 1{,}964} = +23{,}6^\circ$ (nach 24^h).

Fraktion Z I 1: $[\alpha]_D^{16} = \frac{100 \cdot 0{,}23}{1 \cdot 1{,}236} = +19{,}6^\circ$ (nach 24^h).

Fraktion Z I 2: $[\alpha]_D^{16} = \frac{100 \cdot 0{,}095}{1 \cdot 0{,}586} = +17{,}6^\circ$ (nach 24^h).

Fraktion Z I 3: (Nadeln) $[\alpha]_D^{16} = \frac{100 \cdot 0{,}21}{1 \cdot 0{,}895} = +24{,}4^\circ$ (nach 24^h).

Das Verseifungsprodukt (Sirup) aus den vereinigten Fraktionen b, c, VIII (*Schema S. 79*) (Makropolarisationen):

$[\alpha]_D^{12} = \frac{100 \cdot 0{,}305}{1 \cdot 1{,}046} = +29{,}3^\circ$ (nach 1^h),

$[\alpha]_D^{17} = \frac{100 \cdot 0{,}245}{1 \cdot 1{,}046} = +25{,}7^\circ$ (nach 5^h),

$[\alpha]_D^{17} = \frac{100 \cdot 1{,}250}{1 \cdot 1{,}046} = +26{,}2^\circ$ (nach 24^h),

$[\alpha]_D^{18} = \frac{100 \cdot 0{,}244}{1 \cdot 1{,}046} = +25{,}6^\circ$ (nach 30^h).

Charakteristisch für alle Fraktionen ist hiernach die Mutarotation unter Abnahme der Drehung. *Feuchtigkeit und Aschebestimmung*: Z I: 0,010040 g Subst. 0,000539 g H_2O; 0,009501 g Subst.: 0,000531 g Asche. Z II: 0,010801 g Subst.: 0,000065 g H_2O; 0,010736 g Subst.: 0,000257 g Asche. Z I 1: 0,008039 g Subst.: 0,000393 g H_2O; 0,007646 g Subst.: 0,000325 g Asche. Z I 2: 0,006426 g Subst.: 0,000312 g H_2O; 0,006114 g Subst.: 0,000200 g Asche Z I 3: 0,005987 g Subst.: 0,000182 g H_2O; 0,004811 g Subst.: 0,000034 g Asche. Verseifungsprodukt b, c VIII: 0,0957 g Subst.: 0,0062 g H_2O; 0,0898 g Subst.: 0,0023 g Asche.

	Gef. H_2O	Asche
Z I	5,37 %	5,59 %
Z II	0,60	4,77
Z I 1	4,89	4,25
Z I 2	4,85	3,27
Z I 3	3,04	0,71
Verseifungsprodukt b, c VIII	6,47	2,40

Osazon des Verseifungsproduktes der vereinigten Fraktionen b, c VIII:

0,5 g Sirup wurden mit 4 g Wasser, 0,5 g Eisessig und 0,75 g Phenylhydrazin auf dem Wasserbade eine halbe Stunde erwärmt; beim Abkühlen schied sich das Osazon in unter

Digitized by Google

dem Mikroskop deutlich sichtbaren goldgelben Krystallen ab. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, erschien es in schönen krystallinischen Flittern, die im Polarisationsmikroskop prächtige Doppelbrechungen zeigen. In Luft und bei Tageslicht wird das Osazon bald braun und schmierig. Nach dem Umkrystallisieren war die Ausbeute infolge von Verlusten durch Verschmieren an reinem Präparat nur 0,015 g; Schmelzp. 165° (scharf).

$$[\alpha]_D = -\frac{100 \cdot 0{,}18}{1 \cdot 0{,}2115} = -85{,}1^\circ \text{ (in Alkohol nach 1}^h\text{)},$$

$$[\alpha]_D = -\frac{100 \cdot 0{,}117}{1 \cdot 0{,}2115} = -55{,}3^\circ \text{ („ „ „ 20}^h\text{)},$$

$$[\alpha]_D = -\frac{100 \cdot 0{,}10}{1 \cdot 0{,}2115} = -47{,}3^\circ \text{ („ „ „ 48}^h\text{), (konstant)}$$

Nach etwa 100 Stunden tritt Zersetzung ein.

Vergleichende Einwirkung von Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure auf Celloisobiose und Cellobioseacetat.

0,1 g des getrockneten und fein gepulverten Präparates Z II wurden kalt mit etwa 1 ccm eines Gemisches von 4 ccm Essigsäureanhydrid und 12 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Es wurde kurz aufgekocht, wobei die Isobiose unter starker Bräunung in Lösung ging, und sofort mit Eis gekühlt. Die tiefbraune Flüssigkeit erstarrte nach einigen Minuten zu einem dicken Krystallbrei. Unter dem Mikroskop waren die charakteristischen Nadeln des α-Cellobioseoktacetates deutlich erkennbar. Nach Verdünnen mit Alkohol wurde abgesaugt und aus 50-proc. Alkohol umkrystallisiert: Ausbeute 0,05 g, d. i. 25 Proc. d. Th. Schmelzp. 222°; $[\alpha]_D^{18} = +\frac{100 \cdot 0{,}26}{1 \cdot 0{,}6272} = +41{,}5^\circ$.

Celloisobioseacetat ließ sich nicht nachweisen.

0,3 g Celloisobioseacetat ($[\alpha]_D = +15{,}0^\circ$) wurden unter genau denselben Bedingungen des vorangehenden Versuches behandelt. Naturgemäß war das Acetat hier von vornherein gelöst. Die nach dem Erhitzen fast farblose Flüssigkeit lieferte beim Eingießen in Wasser nur 0,04 g, d. i. 13,3 Proc. d. Th. wasserunlösliches Acetat vom Schmelzp. 185/190°; $[\alpha]_D^{18} = +\frac{100 \cdot 0{,}11}{1 \cdot 0{,}596} = +18{,}5^\circ$. Das Präparat zeigte im Polarisationsmikroskop gut wahrnehmbare Prismen. Das zurückerhaltene

Digitized by Google

Material ist also Celloisobioseacetat. Alles übrige Material war wasserlöslich geworden; Cellobioseoktacetat konnte auch nicht spurenweise nachgewiesen werden.

Ein weiterer Versuch, das Acetat unter den üblichen Bedingungen in der Kälte durch Stehenlassen umzulagern, verlief ebenso ergebnislos.

Acetolyse von Acetat A.

Die Versuche ergaben unter ähnlichen Bedingungen wie bei der Acetolyse von Baumwolle durchweg geringere Ausbeuten an Cellobioseoktacetat als Baumwolle.

Versuch Nr.	Acetat A	Anhydrid	Eisessig		Schwefelsäure		Eintritt der Krystallisation nach Tagen	Aufgearbeitet n. Tagen	Cellobioseoktacetat	
		ccm	ccm	%	ccm	%			g	% d. Th.
C 3	1,6	4,0	—	—	0,2	5,0	20	30	0,05	2,7
C 4	1,6	4,0	—	—	0,3	7,5	10	30	0,25	13,3
C 5	1,6	4,0	—	—	0,4	10,0	6	30	0,35	18,6
C 14	1,6	2,0	2,0	50	0,3	7,5	10	10	0,3	16,0
C 15	1,6	2,0	2,0	50	0,4	10,0	10	10	0,2	10,6

Ein weiterer Versuch einer stufenweise vorgenommenen Acetolyse von Acetat A ist besonders lehrreich (S. 108).

Man sieht zunächst, daß aus Acetat A dieselben ätherlöslichen Fraktionen wie aus Cellulose entstehen. *Cellobioseoktacetat entsteht nur bei den ersten Acetolysen.* Wie die Drehwerte der ersten beiden ätherlöslichen Fraktionen zeigen, bestehen diese Fraktionen zu etwa 50 Proc. aus Cellobioseoktacetat unter der Voraussetzung, daß außerdem nur Celloisobioseacetat anwesend ist, zu der das Molekulargewicht berechtigt; somit errechnet sich hieran eine Ausbeute von etwa 12 Proc. d. Th. Bei der letzten Acetolyse, die auch durch sehr geringen Verlust infolge wasserlöslich gewordener Produkte gekennzeichnet ist, entsteht überhaupt keine Cellobiose mehr, dagegen ganz offenbar viel Celloisobioseacetat (vgl. Drehwert dieser ätherlöslichen Fraktion). Es erscheint danach wahrscheinlich, daß man den gesamten Rest von 15,0 g Dextrinacetaten noch in Celloisobioseacetat wird überführen können. Etwa 20 g Substanz, d. i. 30 Proc. d. Th. sind während der ganzen Reaktions-

Digitized by Google

50,0 g Acetat A (= 31 g Cellulose)
155 g Eisessig, 155 g Anhydrid, 31 g Schwefelsäure;
3 Tage bei Raumtemperatur.

↓

Wasserunlöslicher Anteil 43,2 g (Ac); Schmelzp. 111/115° $[\alpha]_D = +7{,}1$; M = 1240

ätherlöslicher Anteil 5,6 g (Ac 1)

ätherunlöslicher Anteil 34,5 g (Ac 2); Schmelzp. 150°; erneut der Acetolyse unterworfen: 30 g in 17 ccm Eisessig, 69 ccm Anhydrid, 8,6 g Schwefelsäure; 3 Tage bei Raumtemperatur

↓

Wasserunlöslicher Anteil 28,7 g (32,5 g[1])

ätherlöslicher Anteil 8,6 g (Ac a) (9,7 g) vereinigt mit Ac 1; Schmelzpunkt 120/140°; $[\alpha]_D = +30{,}9°$; M = 765

ätherunlöslicher Anteil 20,1 g (22,8 g), erneut der Acetolyse unterworfen: 20,1 g in 60 g Anhydrid, 4,5 g Schwefelsäure· 7 Tage bei Raumtemperatur.

↓

Wasserunlöslicher Anteil 19,5 g (22,2 g)

ätherlöslicher Anteil 4,6 g (5,4 g)
Ac I. 2,4 g; Schmp. 90/135°; $[\alpha]_D = +21{,}5°$.
Ac II. 1,1 g; Schmp. 90/135°; $[\alpha]_D = +18{,}8°$; M = 697.
Ac III. 1,1 g; Schmp. 110/145°; $[\alpha]_D = +18{,}0°$; M = 742.

Ac IV. ätherunlöslicher Anteil 15,0 g (16,8 g); Schmelzp. 80/140°; $[\alpha]_D = +4{,}3°$; M = 1310.

dauer wasserlöslich geworden. Die Bilanz des stufenweisen Abbaus ergibt sich demnach zu:

1. Cellobioseoktacetat	7,6 g,	d. i. 12.6 Proc. d. Th.
2. Celloisobioseacetat	13,0 g,	d. i. 17,1 „ „ „
3. Dextrinacetate	16,8 g,	d. i. 27,8 „ „ „
4. Wasserlösliche Bestandteile .	9,4 g	
5. Verluste	3,1 g.	

Man sieht also, daß etwa 45 Proc. d. Th. an Celloisobioseacetat (2 + 3) bestenfalls erhalten werden könnten.

[1]) Der Wert in der Klammer entspricht der Ausbeute ohne Abzug der für Analysen usw. bei den vorangehenden Operationen verbrauchten Menge.

Digitized by Google

Löslichkeitsbestimmungen an Cellodextrinacetaten.

Wegen ihres kolloiden Charakters und der mehrfach erwähnten starken gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussung der Mischungskomponenten haben Löslichkeitsbestimmungen an Dextrinacetaten nur qualitativen Wert. Es ist klar, daß hierdurch die Löslichkeitsgrenzen sich verwischen, so daß der Wert der Gruppeneinteilung (S. 74) nur vom präparativen Gesichtspunkt zu beurteilen ist. Man muß also zu Vergleichszwecken unter bestimmten Bedingungen arbeiten.

Die Bestimmung bei gewöhnlicher Temperatur wurde in der Weise ausgeführt, daß man zuerst mit dem betreffenden Lösungsmittel schwach erwärmte, dann auf 10—15° abkühlte, bis zur vollendeten Abscheidung stehen ließ und dann durch Fällung der filtrierten Lösung mit Äther bzw. Petroläther qualitativ feststellte, wieviel Acetat im Lösungsmittel zurückgeblieben war. Zur Prüfung im heißen Lösungsmittel wurde einige Minuten gekocht, heiß filtriert und sodann, ebenfalls qualitativ, die beim Abkühlen auf 10—15° sich abscheidende Substanzmenge beurteilt.

Molekulargewichtsbestimmungen von Cellodextrinacetaten.

Für eine entsprechende Anzahl von Fraktionen, von denen größere Mengen Substanz zur Verfügung standen, konnten die Bestimmungen wie früher[1]) in Phenol ausgeführt werden. Die Notwendigkeit der Messung einer großen Zahl von Acetaten, die dagegen nur in kleineren Mengen vorlagen, veranlaßte uns, die Mikromethode zur Molekulargewichtsbestimmung in Campher nach Rast[2]) für diese Körperklasse zu prüfen. Sie erwies sich als sehr zuverlässig, sofern einige kleine Abänderungen getroffen wurden. Zur Herstellung der Schmelze geben wir etwa 10 bis 20 mg Substanz mit der 10fachen Menge Campher in ein einseitig zugeschmolzenes Röhrchen von etwa 5 mm lichter Weite und schmelzen das Gemisch ein. Wir hängen das Röhrchen in ein Reagenzglas, das so tief in Paraffinöl von 200° versenkt wird, daß es seiner ganzen Länge nach sich in der heißen Zone befindet. Hierdurch wird erreicht, daß die Zusammensetzung der Schmelze gleichmäßig bleibt, während anderenfalls durch Sublimieren von Campher an kältere Stellen des Röhrchens entstehende Konzentrationsänderungen merkliche Schwankungen verursachen. Die Bestimmung wird dann an einer Serie derartiger Schmelzen in einem Schmelzpunktsapparat nach Graebe[3]) ausgeführt (mit Schwefelsäure gefüllt, Thermometer $^1/_{10}$°-Einteilung). Die Reinigung des Camphers erfolgte durch dreimalige Sublimation im Vakuum. Für jede Bestimmungsserie wurde auch die Konstante neu bestimmt und meist höher (450) als die von Rast angegebenen (400) gefunden.

Die Anwendung der Methode auf Celluloseacetat mit hohem Molekulargewicht erfordert die Benutzung von Konzentrationen von etwa 15 Proc.

---

[1]) A. **435**, 56 (1923). [2]) B. **55**, 1051, 3727 (1922).
[3]) Houben-Weyl I. Bd., S. 726 (1921); modifiziert nach D. A. B. 5 S. 30.

Digitized by Google

Die ausreichende Gültigkeit des osmotischen Gesetzes in diesem Bereich ergibt sich aus vergleichenden Bestimmungen in Phenol (nach Beckmann) und Campher.[1])

Die Methode der Acetylbestimmung.

Die früher[2]) beschriebene Methode der sauren Verseifung mit nachfolgender Wasserdampfdestillation der Essigsäure im Vakuum hat sich grundsätzlich bewährt. Neuerdings haben wir noch eine Fehlerquelle durch Ersatz der Gummiverbindungen und Abschlüsse durch Glasschliffe völlig beseitigt und auch noch einige andere Abänderungen gegenüber der früheren Vor-

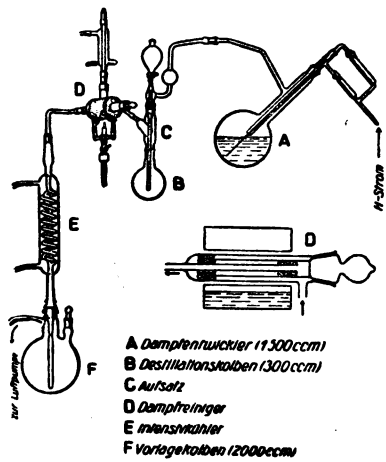


Fig. 5.

schrift zweckmäßig gefunden. Da für eine exakte und bequem zu handhabende Methode allgemeines Interesse besteht, beschreiben wir folgend die abgeänderte Apparatur und ihre vereinfachte Bedienung:

Die in Fig. 5 wiedergegebene abgeänderte Anordnung besteht aus dem Wasserdampfentwickler *A*, dem kurzhalsigen Destillierkolben *B* (300 ccm), der auch gleichzeitig als Verseifungsgefäß dient, dem Aufsatz *C*, dem Dampf-

[1]) Die Belege für die zahlreichen Bestimmungen der in dieser Arbeit beschriebenen Dextrinacetate lassen wir auf Wunsch der Schriftleitung wegen Raummangels weg und verweisen auf die Diss. Singer, Berlin 1925 (Manuskript).

[2]) A. 435, 64ff. (1923).

Digitized by Google

reiniger *D*, Kühler *E* und Vorlagekolben *F* (2 l). Es sind verschiedene auf den Schliff von *C* passende Destillierkolben *B*, sowie 2 Kolben *F* vorhanden, so daß die Bestimmungen fortlaufend gemacht werden können. Der Dampfreiniger *D* ist in der Figur einzeln schematisch im Durchschnitt gezeichnet; er wird während der Bestimmung durch den mit siedendem Wasser gefüllten Mantel auf 100° erhitzt.

Ausführung der Bestimmung: In den Kolben *B* werden 0,2—0,3 g Substanz eingewogen und mit etwa 2 ccm Schwefelsäure (1 : 1) unter Schütteln vermischt. Hierauf verschließt man den Kolben mit einem Gummistopfen und läßt bis zur klaren Lösung stehen; je nach der Löslichkeit des Acetates erfordert dieser Vorgang etwa 6—24 Stunden bei Temperaturen von 15—35°. Danach wird der Kolben mit dem Aufsatz *C* verbunden, die Vorlage *D* mit so viel in kohlensäurefreiem Luftstrom ausgekochtem Wasser gefüllt, daß der Kühler eintaucht. Unter Durchleiten von Wasserstoff wird dann während 10 Minuten in siedendem Wasserbad die Verseifung vollendet. Man kühlt hierauf und gibt durch den Tropftrichter 13 ccm Phosphatlösung[1]) zu. Nun wird evakuiert und währenddessen das Bad des Wasserdampfentwicklers auf 40—50° erhitzt. Nachdem das Vakuum sich eingestellt hat, beginnt die Destillation von *B* nach *F*, deren Geschwindigkeit sich nach der Leistung des Kühlers *E* richtet. Nach dem Eindunsten zur Trockne wird so viel Wasser durch den Tropftrichter zugegeben, daß der Inhalt von *B* eben gelöst wird und hierauf wiederum eingedunstet. Schließlich wird der ganze Vorgang ein drittes Mal wiederholt. Während des jeweiligen Eindunstens der letzten Flüssigkeit sorgt man durch Ableuchten mit der Flamme dafür, daß die gesamten Rohre, die der Dampf von *B* nach *D* durchströmt, ebenfalls völlig austrocknen; denn an jeder feuchten Stelle bleibt erfahrungsgemäß Essigsäure haften.

Nach Beendigung der dreimaligen Destillation wird Wasserstoff eingelassen und durch den Tubus im Kolben *F* aus einer Bürette mit langem Tropfrohr mit $^n/_{10}$-Barytlauge und Phenolphthalein titriert. Kontrollen ergaben, daß die Bildung saurer Produkte durch Zersetzung der Substanz *völlig* unterbleibt. Blindversuche ergaben ferner, daß der Dampfreiniger gut wirkt, indem keine Säure in der Vorlage nachweisbar war. Die Methode arbeitet bei Anwendung von etwa 0,3 g auf etwa 0,1—0,3 Proc., bei Anwendung von 0,15 g auf etwa 0,3—0,6 Proc. genau. Die Fehler sind bei völliger Verseifung *nur* durch die geringe, bei der Destillation auf dem Dampfwege zurückbleibende Menge Essigsäure verursacht, weshalb auch die Werte innerhalb der Fehlergrenze stets zu tief liegen.

Bei halogenhaltigen Substanzen wird eine entsprechende Menge Silbersulfat in den Kolben *B* zugegeben, worauf die Bestimmung unter den gleichen Bedingungen erfolgt.

Belege: Cellobioseoktacetat: 0,3112 g Subst.: 60,5 ccm $Ba(OH)_2$ ($f =$ 0,06067; 0,2989 g Subst.: 30,8 ccm $Ba(OH)_2$ ($f = 0{,}11415$); 0,1470 g Subst.:

[1]) A. a. O. S. 66, Anm. 1.

Digitized by Google

28,45 ccm $Ba(OH)_2$ ($f = 0{,}06067$); 0,3084 g Subst.: 57,9 ccm $Ba(OH)_2$ ($f = 0{,}06279$).

$(C_{12}H_{14}O_3)(OCOCH_3)_3$ (678,2)
Ber. CH_3COOH 70,80
Gef. „ 70,80, 70,61, 70,48, 70,77.

Acetobromglucose: 0,3077 g Subst.: 48,95 ccm $Ba(OH)_2$ ($f = 0{,}06067$); 0,3286 g Subst.: 52,55 ccm $Ba(OH)_2$ ($f = 0{,}06067$).

$(C_6H_8O_2)(OCOCH_3)_4Br$ (411,1) Ber. CH_3COOH 58,40
Gef. „ 57,94, 58,24.

Die Methode hat sich außerdem bei der Ausführung sehr zahlreicher Bestimmungen an schwer verseifbaren Celluloseacetaten jeder Löslichkeit dauernd bewährt.

Zum Schluß sprechen wir Frl. M. Meißnitzer und Frl. J. Bahr wiederum unsern besten Dank für ihre Hilfe aus.

(Geschlossen am 27. April 1925.)

Digitized by Google

Einwirkung von Formaldehyd und von substituierten Alkoholen auf Pyrrolderivate und eine neue Synthese der Kryptopyrrolcarbonsäure;

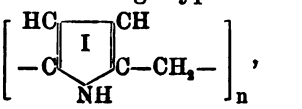
von *H. Fischer* und *C. Nenitzescu.*

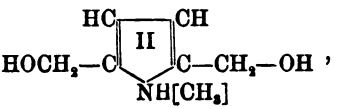
[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule München.]

(Eingelaufen am 5. März 1925.)

Von Pictet ist die Einwirkung von Formaldehyd auf Pyrrol studiert worden. Er erhielt aber nur hochmolekulare Produkte. Durch Umsetzung von Pyrrolkalium und Methylenchlorid erhielt er zum erstenmal ein Dipyrrylmethan. Solche Dipyrrylmethane sind dann später von Colaccici durch Einwirkung von Formaldehyd auf substituierte Pyrrole in größerer Anzahl dargestellt worden. Es sind hoch schmelzende, gut krystallisierende Substanzen. Hans Fischer und Bartholomäus nahmen dann die Untersuchung der Dipyrrylmethane von neuem auf, um näheren Einblick in die Bindungsweise der Pyrrole im Blutfarbstoff zu gewinnen, und sie kamen zu dem Resultat, daß die Dipyrrylmethane in Analogie zu setzen sind zum Porphyrinogen, der Leukoverbindung des Mesoporphyrins. In neuerer Zeit haben dann Tschelinzeff und Maxorow[1]) Formaldehyd auf Pyrrol und N-Methylpyrrol einwirken lassen. In saurer Lösung wurden unlösliche sauerstofffreie Produkte erhalten, denen die Autoren Formel I zuschreiben.

Diese Körper sind absolut unlöslich und gehen, soweit sie nicht mit Hilfe von Mineralsäuren dargestellt sind, durch diese in noch höher molekulare, gefärbte, hoch schmelzende Produkte über. Durch Vermeidung von Säuren bei der Kondensation erhielt Tschelinzeff in alkalischer Lösung zwei Pyrrolglykole der Formulierung Typ II



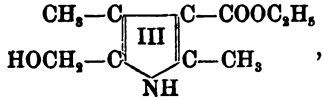


[1]) C. 1923, I, 1505 u. 1807 (1923). Herrn Tschelinzeff, der uns eine Abschrift der Originalarbeit zusandte, sind wir hierfür zu größtem Dank verpflichtet.

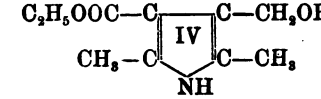
Digitized by Google

deren Konstitution im Sinne der aufgestellten Formel II bewiesen wurde durch Überführung in die entsprechenden Dicarbonsäuren.

Unter ähnlichen Bedingungen kondensierten wir nun substituierte Pyrrole mit Formaldehyd und es wurden die beiden schön krystallisierten Alkohole



,



erhalten. Die Erkenntnis, daß es sich hier wirklich um Pyrrolalkohole handelte, war zunächst sehr schwierig, da die erhaltenen Verbindungen außerordentlich leicht Formaldehyd abspalteten, z. B. schon beim Erhitzen auf höhere Temperatur. Die Klarlegung der wahren Konstitution wurde sehr gefördert dadurch, daß es kurz vorher mit Herrn Stern[1]) gelungen war, die Alkohole III und IV durch Reduktion der entsprechenden Aldehyde zu erhalten. Ebenso war mit Herrn Halbig beobachtet worden, daß die mit Scheyer[2]) beschriebenen, in der α-ständigen Methylgruppe bromierten Pyrrolderivate beim Kochen mit Wasser Formaldehyd abspalten und in die zugrundeliegenden Pyrrole übergehen.[1]) Natürlich versuchten wir rückwärts von den Pyrrolalkoholen aus zu den mit Scheyer beschriebenen Brom-methylpyrrolen zu gelangen; dies war jedoch bis jetzt nicht möglich. Charakteristisch für die beiden beschriebenen Pyrrolalkohole ist der überaus leichte Übergang in die entsprechenden Dipyrrylmethane. Dieser erfolgt sowohl beim Behandeln mit methylalkoholischer Kalilauge als auch schon mit verdünnten Säuren unter Abspaltung von Formaldehyd. Dieselbe Reaktion tritt auch schon beim Kochen mit Wasser ein, aber nur dann, wenn kein Alkali zugegen ist. Setzt man z. B. beim Umkrystallisieren der Pyrrolalkohole aus Wasser eine geringe Menge Soda zu, so kann man die Alkohole beliebig oft aus Wasser umkrystallisieren.

Die außerordentliche Unbeständigkeit dieser Pyrrolalkohole ist sehr auffallend im Gegensatz zu der relativen Stabilität der Pyrrolglykole von Tschelinzeff, der sie ja, wie erwähnt, zu den Carbonsäuren oxydieren konnte, eine Reaktion, die mit

[1]) Nähere Mitteilung der Versuche erfolgt bald.
[2]) A. 434, 287 (1924).

Digitized by Google

Herrn Stern in Bearbeitung ist. Dieselbe Parallele besteht auch zwischen dem Pyrrol-α-aldehyd und den übrigen, vor allen Dingen durch unsere Arbeiten leicht zugänglich gewordenen substituierten Pyrrolaldehyden. Auch bei letzteren wird sehr leicht die Formylgruppe in Form von Ameisensäure abgespalten und es tritt dann Kondensation zum Dipyrrylmethan ein, ein Verhalten, das völlig analog ist dem unserer Pyrrolalkohole, die durch Säuren, allerdings auch durch Laugen unter Abspaltung von Formaldehyd in Dipyrrylmethane übergehen. Im Gegensatz zu den labilen substituierten Pyrrolaldehyden ist der Pyrrol-α-aldehyd stabil. Analoges gilt für die Acetylverbindung. Das entgegengesetzte Verhalten gilt für die Haftfestigkeit des Halogens. Die kernhalogenierten substituierten Pyrrole sind äußerst stabil, während das Tetrabrompyrrol z. B. schon beim längeren (allerdings wochenlangen) Stehen sich explosionsartig zersetzen kann.

Noch eine eigentümliche Reaktion ist hervorzuheben. Wenn man nach erfolgter alkalischer Kondensation der oben beschriebenen Pyrrole die noch warme Reaktionsflüssigkeit, in der also die Alkohole enthalten sein müßten, schwach ansäuert, so erhält man Produkte, die durch große Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind, etwa 50° höher als die eben beschriebenen Alkohole schmelzen und dieselbe empirische Formel haben. Ihre Molekulargröße ist die dreifache. Es ist möglich, daß es sich hier um N-Pyrrolalkohole handelt etwa von der Formulierung V. Mit den fertigen Alkoholen gelingt die Reaktion nicht.

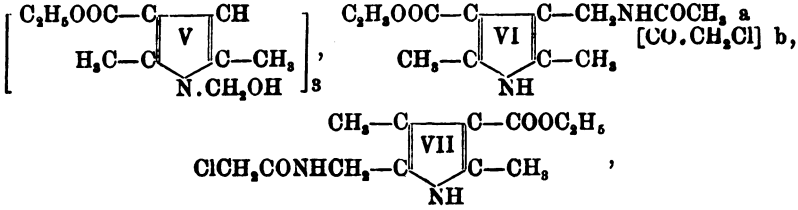
Diese kombinierte Polymerisations- und Kondensationsreaktion gelang beim 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol, sowie beim 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol und beim 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol. Nicht gelang sie beim 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol, das beim Ansäuern direkt in das entsprechende Methan übergeht.

Der leichte Übergang der monomolekularen Pyrrolalkohole in Dipyrrylmethane steht in Analogie mit dem Verhalten des Triphenylcarbinols und dem des Benzhydrols gegen substituierte Pyrrole, deren Kondensationsfähigkeit mit Pyrrol unter Wasseraustritt schon früher[1]) von Kothinsky und Patzewitsch festgestellt wurde.

[1]) Ber. 42, 3104 (1909); H. 115, 81 (1921).

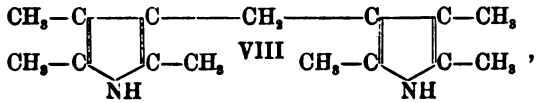
Digitized by Google

Von Einhorn[1]) sind nun durch Kondensation von Säureamiden mit Formaldehyd sogenannte Methylolsäureamide dargestellt worden und Einhorn erkannte ihre Kondensationsfähigkeit mit Benzolderivaten und benützte sie zur Einführung der CH_2NH_2-Gruppe. Es ist das Verdienst des Hrn. Nenitzescu, die Arbeit aufgefunden und die Kondensationsfähigkeit dieser Verbindungen mit Pyrrolen erkannt zu haben. Bei Anwendung von sauren Kondensationsmitteln gelingt die Einführung der substituierten $-CH_2NH_2$-Gruppe in Pyrrole mit sehr guter Ausbeute; es wurden so die schön krystallisierten Pyrrole VIa und b, VII erhalten.



Leider jedoch gelang die Verseifung der Chloracetylgruppe bzw. der Acetylgruppe nicht, ohne daß gleichzeitig Ammoniak abgespalten wurde.

Sehr interessant verlief der Kondensationsversuch der Methylolverbindung des Chloracetamids mit Trimethylpyrrol. Es entstand in guter Ausbeute das noch nicht bekannte Bis-trimethyl-pyrrylmethan.

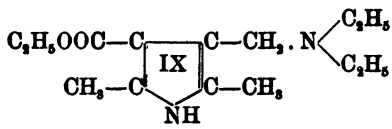


Dieses krystallisiert sehr schön; in amorphem Zustand wurde es schon mit Bartholomäus[2]) isoliert, denn bei der Reduktion mit Eisessig–Jodwasserstoff wurde Tetramethylpyrrol erhalten. Das Methan soll noch einer näheren Untersuchung unterzogen werden. Diäthylamin und Piperidin reagieren mit Formaldehyd ebenfalls zu Methylolverbindungen von der Zusammensetzung $HOCH_2N(C_2H_5)_2$ bzw. $HOCH_2NC_5H_{10}$ und nach D.R.P. 89979 bzw. 92309[3]) reagieren diese in statu nascendi mit Phenolen

[1]) A. **343**, 207 (1905); **361**, 130 (1908).
[2]) H. **83**, 66 (1913). [3]) Frdl. IV, 103 (1894—97).

Digitized by Google

unter Bildung von Sauerstoff- und Kohlenstoffderivaten. Mit dem Hantzschschen Pyrrol gelang die Kondensation sehr gut und führte zu C-Derivaten, die als Perchlorate von der Formel IX schön krystallisierten.

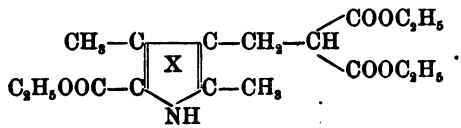


$HClO_4$ a, $[NC_5H_{10}]$ b,

Auch mit Trimethylpyrrol trat Reaktion ein, es wurde jedoch das Methan erhalten in Analogie mit dem Verhalten der oben beschriebenen Methylolverbindung des Chloracetamids. In beiden Fällen wird offenbar durch die als Kondensationsmittel wirkende Säure die Methylolverbindung gespalten, so daß der Formaldehyd in sehr reaktionsfähiger Form nun zur Wirkung kommt.

Im Anschluß an die hier beschriebenen Methylolverbindungen wurde dann weiter die Kondensationsfähigkeit des Methylals untersucht, das Dipyrrylmethane ergab. Ebenso reagierte der Chlormethyläther, dessen Kondensationsfähigkeit bereits W. Küster[1]) erkannt hatte. Formaldehyd-bisulfitnatrium, Methoxy-acetyl-methylal ergaben ebenfalls nur Methane.

Wir versuchten dann weiterhin die Kondensation von Formaldehyd und Cyankalium und Formaldehyd und Malonester mit Pyrrolen. Erstere Versuche sind noch nicht abgeschlossen, letztere führten nicht zum Ziel; dagegen gelang die Kondensation von 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol mit dem von Simonsen[2]) beschriebenen β-Methoxy-methyl-malonsäureester. Die Kondensation gelang mit 90 Proc. Ausbeute und es wurde 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrryl-methyl-malonester (X) in schön krystallisiertem farblosen Zustand gewonnen.



Bei der Einwirkung von Alkali in der berechneten Menge trat interessanterweise Verseifung in der β-Stellung ein und es

[1]) H. 121, 146 (1922).
[2]) Simonsen, Soc. 93, 1777 (1911).

Digitized by Google

resultierte die schon von W. Küster [1]) beschriebene freie Malonsäure mit einer Carbäthoxygruppe in α-Stellung. Die leichte Verseifbarkeit der β-Carbäthoxyreste ist bemerkenswert, denn bei Kern-β-carbäthoxylierung tritt nur sehr schwer Verseifung ein. Durch kurzes Erhitzen der „Malonsäure" in kleinen Portionen gelang die Abspaltung einer Carboxylgruppe glatt und wir gelangten zu der von Küster beschriebenen 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol-3-propionsäure, die im Einklang mit Küsters Angaben bei 152° schmolz und deren Identität wir weiter bewiesen durch den Mischschmelzpunkt einer mit Herrn Mengele auf anderem Wege dargestellten Säure obiger Konstitution. Durch Verseifung mit Natronlauge wurde nun die freie Dicarbonsäure dargestellt, eine Säure, die bei 136° etwa schmilzt und außerordentlich unstabil ist. Schon beim Umkrystallisieren aus Wasser tritt unter Aufbrausen Abspaltung von Kohlensäure auf und wir erhielten die Kryptopyrrolcarbonsäure in prachtvoll krystallisiertem Zustand. Schmelz- und Mischschmelzpunkt mit der analytischen Säure gab keinerlei Depression. Der Schmelzpunkt der Säure ist 140—141°, so wie er von Fischer und Röse [2]) schon beim analytischen Material festgestellt wurde. Das Pikrat der Säure gab ebenfalls den gleichen Schmelzpunkt wie das analytische und mit diesem keine Depression; dasselbe Verhalten wurde an dem Oxim festgestellt. Die angeführte Synthese ist die bequemste für die Darstellung der Kryptopyrrolcarbonsäure und wir hoffen über weitere Umsetzungen der interessanten Säure bald berichten zu können, ebenso über die Gewinnung der carboxylierten Hämatinsäure, die aus X wohl ohne größere Schwierigkeiten erhältlich sein wird.

Zum Schluß führen wir noch eine erhebliche Verbesserung der Darstellung des Trimethylpyrrolaldehyds an. Die Ausbeute bei der Gewinnung dieses Aldehyds wird auf etwa 80 Proc. gesteigert, wenn man Trimethylpyrrol mit wasserfreier Blausäure und wenig Wasser unter Kühlung mit Salzsäuregas sättigt und dann in der üblichen Weise (näheres im experimentellen Teil) verarbeitet. Für die Darstellung des Trimethyl-pyrrolaldehyds bedeutet dieses Verfahren eine gewaltige Verein-

---

[1]) W. Küster, B. 56, 2480 (1923).
[2]) B. 47, 794 (1914).

Digitized by Google

fachung; beim 2,4-Dimethyl-pyrrol gelingt die Reaktion ebenfalls, bietet jedoch gegenüber dem vorher beschriebenen Verfahren keinen Vorteil.

Versuche.

A. Umsetzungen mit Formaldehyd.

2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-oxymethyl-pyrrol (III).

6 g 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol wurden mit 18 ccm 40-proc. Formaldehydlösung versetzt und ein paar Tropfen Natronlauge zugegeben. Man erwärmt im Wasserbad auf 80° bis zur vollkommenen Lösung (1 Stunde). Beim Verdünnen mit dem doppelten Volumen Wasser scheidet sich ein Öl ab, welches nach längerem Stehen in Eis krystallisiert, Schmelzp. 96°. Durch öfteres Umkrystallisieren aus sodahaltigem Wasser stieg der Schmelzpunkt auf 119°. Bei dieser Reinigungsmethode sind die Verluste sehr groß. Beim Erhitzen auf 130° beginnt Formaldehydentwicklung, die mit steigender Temperatur stärker wird. Das Präparat schmilzt ohne Depression mit dem durch Reduktion des entsprechenden Aldehyds erhaltenen

0,1150 g Subst.: 0,2553 g CO_2, 0,0766 g H_2O. — 0,1639 g Subst.: 10,8 ccm N (14°, 721 mm).

$C_{10}H_{15}O_3N$	Ber.	C 60,88	H 7,67	N 7,10
	Gef.	„ 60,57	„ 7,45	„ 7,43.

Der Körper ist in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Äther sehr leicht löslich. Mit Eisessig und Salzsäure gekocht tritt eine schmutzig-rote Färbung auf.

2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-oxymethyl-pyrrol (IV).

Die Darstellung dieses Körpers gelang nach der eben beschriebenen Methode nicht. Folgender Weg führte zum Ziel: 1,7 g 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol wurde in Alkohol gelöst, mit 3 ccm 40-proc. Formaldehydlösung und dann mit 1,2 g Cyankali in wäßriger Lösung versetzt. Nach 1 stündigem Kochen am Rückflußkühler wurde die rot gewordene Lösung mit Wasser versetzt, wobei starker Ammoniakgeruch beobachtet wurde. Die abgeschiedenen voluminösen filzartigen Krystalle zeigen nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzp. 131 bis 132°.

Digitized by Google

0,1480 g Subst.: 0.3295 g CO_2, 0,1705 g H_2O. — 0,0814 g Subst.: 5,2 ccm N (18°, 727 mm).

$C_{10}H_{15}O_3N$	Ber.	C 60,88	H 7,67	N 7,11
	Gef.	„ 60,74	„ 8,12	„ 7,18.

Die Löslichkeit ist ähnlich der der beschriebenen isomeren Verbindung. Mit Eisessig und Salzsäure kurz gekocht, zeigt der Körper eine intensiv violette Färbung. In konzentrierter Lösung wird Absorption aller Farben außer rot, in verdünnter ein Absorptionsmaximum bei 575 $\mu\mu$ beobachtet.

Tris-(1-oxymethyl-2,5-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol) (V).

3 g 2,5 Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol werden mit 9 ccm Formaldehydlösung und wenige Tropfen 30-proc. Natronlauge versetzt. Man erhitzt auf dem Wasserbad bis alles gelöst ist, verdünnt dann mit viel Wasser und säuert schwach an. Es scheidet sich ein Öl ab, welches nach längerem Stehen in Eis krystallinisch erstarrt. Umkrystallisiert aus absolutem Alkohol schmelzen die schönen Krystalle bei 169° unter lebhafter Gasentwicklung.

0,1816 g Subst.: 0,4036 g CO_2, 0,1220 g H_2O. — 0,1346 g Subst.: 8,6 ccm N (18°, 727 mm). — 0,2346 g Subst.: 13,7 g Alkohol (K = 11,98) 0,037°. — 0,4299 g Subst.: 0,055°.

$(C_{10}H_{15}O_3N)_3$	Ber.	C 60,88	H 7,67	N 7,10	Mol. 591
	Gef.	„ 60,63	„ 7,52	„ 7,17	„ 555, 684.

Der Körper ist in Alkohol und Chloroform leicht löslich, unlöslich in Wasser und Äther. Beim Erhitzen ist die Ehrlichsche Reaktion stark positiv. Mit Eisessig und Salzsäure zeigt der Körper dieselbe Farbenreaktion wie die monomere Verbindung.

Bis-(2,5-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-4)-methan.

a) 2 g des oben beschriebenen trimeren Alkohols wurden in einem weiten Reagensglas im Ölbad zum Schmelzen gebracht. Es entwickelt sich Formaldehyd in großen Mengen, welcher sich teilweise an den kalten Teilen des Reagensglases polymer absetzt. Steigert man nun die Temperatur auf 180°, so erstarrt, nach Beendigung der Gasentwicklung, die Masse vollkommen, um wieder bei etwa 220° zu schmelzen. Aus Alkohol umkrystallisiert schmilzt der Körper bei 230°. Der Misch-

Digitized by Google

schmelzpunkt mit dem entsprechenden Methan zeigt keine Depression.

b) 1 g trimerer Alkohol wird in siedendem Alkohol gelöst und mit dem gleichen Volumen konzentriertem Ammoniak versetzt. Erst bleibt der Körper in Lösung, nach kurzem Erhitzen scheiden sich aber Krystalle vom Schmelzp. 230—231° ab.

0,2108 g Subst.: 15,2 ccm N (16°, 727 mm).

$C_{19}H_{26}O_4N_2$ Ber. 8,09 Gef. 8,15.

Somit ist die Identität dieses Körpers mit dem in der Überschrift genannten Methan bewiesen.

Tris-(1-oxymethyl-2,4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol).

Dieser Körper wird nach der für die isomere Verbindung angegebenen Vorschrift dargestellt. Aus absolutem Alkohol, schöne Krystalle vom Schmelzp. 175° unter Gasentwicklung.

0,1690 g Subst: 0,3751 g CO_2, 0,1144 g H_2O. — 0,1469 g Subst.: 9,4 ccm N (17°, 730 mm).

$(C_{16}H_{15}O_3N)_3$	Ber.	C 60,88	H 7,67	N 7,10
	Gef.	„ 60,55	„ 7,58	„ 7,23.

Mit Eisessig und Salzsäure zeigt der Körper eine intensiv rote Färbung wie die monomere Verbindung.

Tris-(1-oxymethyl-2,4-dimethyl-3-acetyl-pyrrol).

3 g Acetylpyrrol werden bis zur Lösung mit überschüssigem Formaldehyd und etwas Natronlauge auf 80° erwärmt, dann schwach angesäuert. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem dicken Krystallbrei. Aus absolutem Alkohol Krystalle vom Schmelzp. 185°.

0,1109 g Subst.: 0,2619 g CO_2, 0,0791 g H_2O. — 0,0993 g Subst.: 7,4 ccm N (15°, 726 mm).

$(C_9H_{13}O_2N)_3$	Ber.	C 64,62	H 7,83	N 8,38
	Gef.	„ 64,43	„ 7,98	„ 8,44.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen der Carbäthoxyverbindung analog. Mit Eisessig und Salzsäure zeigt der Körper keinerlei Farbenreaktion.

Bis-(2,4-dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol-3)-methan.

Beim Versuch, aus 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol den entsprechenden trimeren Alkohol durch Behandlung des Pyrrols mit überschüssigem Formaldehyd in alkalischer Lösung und nachheriges Ansäuern darzustellen, wurde statt dessen das noch nicht beschriebene Methan erhalten. Aus Alkohol gut krystallisierender Körper vom Schmelzp. 229—230°.

0,1800 g Subst.: 13,2 ccm N (15°, 723 mm). — 0,0164 g Subst. in 0,3210 g Campher, 6° Depression.

Digitized by Google

$C_{19}H_{30}O_4N_2$	Ber.	N 8,09	Mol. 346,
	Gef.	„ 8,27	„ 340.

B. Kondensation mit den Einhornschen Methylolverbindungen.

2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-acetaminomethyl-pyrrol (VI).

Eine Lösung von Methylol-acetamid wurde nach der Vorschrift von Einhorn bearbeitet.[1]) Mit einem großen Überschuß desselben und etwas Salzsäure versetzt man nun 2 g Hantzschsches Pyrrol und erwärmt zum Einleiten der Reaktion auf dem Wasserbad. Diese geht unter Wärmeentwicklung vor sich, weshalb Kühlen angebracht ist. Das Pyrrol geht mit roter Farbe in Lösung. Nach etwa 10 Minuten kühlt man auf 0° ab, macht alkalisch und krystallisiert den sich abscheidenden Körper aus Wasser um. Schmelzp. 158° unter vorheriger Sinterung.

0,1385 g Subst.: 0,3063 g CO_2, 0,0984 g H_2O. — 0,2902 g Subst.: 30,6 ccm N (16°, 720 mm).

$C_{12}H_{18}O_3N_2$	Ber.	C 60,48	H 7,62	N 11,46
	Gef.	„ 60,33	„ 7,95	„ 11,80.

Der Körper ist in Alkohol leicht löslich, schwerer in Äther. Er besitzt einen ausgesprochenen basischen Charakter und wird beim Lösen in verdünnten Säuren und Fällen mit Lauge nicht verändert.

2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-chloracetaminomethyl-pyrrol (VIb).

4 g 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol wurden in wenig Alkohol mit 4 g Methylolchloracetamid (nach Einhorn[1]) dargestellt) gelöst, dann mit 4 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und etwa 5 Minuten im Sieden erhalten. Die Lösung färbt sich dabei intensiv rot. Man fällt alsdann mit Wasser und krystallisiert aus Alkohol–Wasser um. Zur Analyse wurde zum Schlusse aus Wasser umgeschieden. Schmelzp. 152°, sintert aber wenige Grade tiefer.

0,1426 g Subst.: 0,2744 g CO_2, 0,0820 g H_2O. — 0,1324 g Subst.: 12,3 ccm N (16°, 725 mm). — 0,2410 g Subst.: 0,1282 g AgCl.

---

[1]) A. **343**, 265 (1905).

Digitized by Google

$C_{13}H_{17}O_3N_2Cl$	Ber. C 52,83	H 6,28	N 10,28	Cl 13,00
	Gef. „ 52,50	„ 6,44	„ 10,47	„ 13,16.

Der Körper besitzt keine basischen Eigenschaften.

Als Nebenprodukt entsteht bei der Reaktion Methan, welches aber, wie es scheint, nicht aus einer Verunreinigung der Ausgangsmaterialien durch Formaldehyd hervorgeht, sondern aus der Zersetzung der Methylolverbindung durch die als Kondensationsmittel dienende Säure.

Verseifungsversuche: Der eben beschriebene Körper wurde mit einem Gemisch von 1 Vol. konzentrierter Salzsäure + 2 Vol. Alkohol gekocht. Die Lösung färbt sich rot. Beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich nur Schmieren aus, ebenso beim Alkalischmachen, wobei auch Ammoniak entsteht. Der Körper erleidet offenbar totale Zersetzung.

In einem anderen Versuch wurde der Körper mit Bromwasserstoffsäure, 47 Proc., gelinde erwärmt (40°). Sobald Lösung eingetreten war, nach etwa 5 Minuten, wurde mit 2 Vol. Wasser verdünnt. Auch so waren keine Krystalle zu isolieren. Anwendung von Fällungsmitteln führte ebensowenig zum Ziel.

2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-chloracetamino-methyl-pyrrol (VII).

Der Körper wurde nach der für den isomeren angegebenen Vorschrift dargestellt. Zur Analyse wurde aus Wasser umkrystallisiert, in dem er sich schwer löst. Krystalle vom Schmelzp. 194° unter Zersetzung.

0,1569 g Subst.: 0,3018 g CO_2, 0,0903 g H_2O. — 0,1186 g Subst.: 10,8 ccm N (17°, 728 mm).

$C_{13}H_{17}O_3N_2Cl$	Ber. C 52,83	H 6,28	N 10,28
	Gef. „ 52,47	„ 6,44	„ 10,27.

Bis-(2,3,5-trimethyl-pyrryl-4)-methan (VIII).

4 g Trimethylpyrrol wurden in 20 ccm Alkohol gelöst, 6 g Methylolchloracetamid zugegeben und etwa $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß gekocht. Mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt scheidet sich ein rosa gefärbtes Produkt aus. Umkrystallisiert aus Alkohol, Schmelzp. 196° unter Dunkelfärbung.

Die Ausbeute ist vorzüglich wie bei allen durchgeführten Kondensationen, sofern nicht nähere Angaben gemacht werden. Im Wasser ist der Körper unlöslich, in Alkohol auffallend schwer. Der Körper erwies sich als identisch mit dem später beschriebenen. Dort sind auch die Analysen angegeben.

Digitized by Google

2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-diäthylamino-methyl-pyrrol (IX).

Nach Henry[1]) wurde aus 6,9 g 30-proc. Formaldehydlösung, 5 g Diäthylamin und Versetzen mit Wasser bis auf 50 ccm das für die weiteren Umsetzungen benötigte Reagens bereitet.

1 g 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol wurden mit 5 ccm dieser Lösung 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Mit 20-proc. Perchlorsäure versetzt und mit Wasser verdünnt schied sich das schön krystallisierte Perchlorat aus. Aus Alkohol–Wasser umscheidbar.

0,1225 g Subst.: 0,2124 g CO_2; 0,0780 g H_2O. — 0,1075 g Subst.: 7,5 ccm N (17°, 728 mm).

$C_{14}H_{22}O_6N_2Cl$	Ber. C 47,65	H 7,14	N 7,94
	Gef. „ 47,30	„ 7,12	„ 7,87.

Die Krystalle verpuffen beim Schmelzen auf dem Spatel.

2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-N-piperidinomethyl-pyrrol.

Der Körper wurde dargestellt durch 1 stündiges Kochen von Pyrrol, Formaldehyd und Piperidin in äquimolekularen Mengen am Rückflußkühler. Umkrystallisiert aus Alkohol-Wasser.

0,0968 g Subst.: 0,1786 CO_2, 0,0620 g H_2O. — 0,1586 g Subst.: 10,9 ccm N (18°, 733 mm).

$C_{15}H_{26}O_6N_2Cl$	Ber. C 50 47	H 7,06	N 7,85
	Gef. „ 50,32	„ 7,00	„ 7,77.

Der Körper verpufft beim Erhitzen über dem Schmelzpunkt. Es gelang nicht, aus dem Perchlorat die frei Base zu erhalten.

Das 2,4-Dimethyl-3 carbäthoxy-pyrrol gibt in ähnlicher Weise mit Formaldehyd und Diäthylamin behandelt, als Hauptprodukt das Dipyrrylmethan. Nur in geringer Menge wurde eine als Perchlorat abscheidbare Base erhalten.

Bis-(2,3,5-trimethyl-pyrryl-4)-methan.

Beim ähnlichen Behandeln von 4 g Trimethylpyrrol wurde statt der erwarteten Base das schon durch saure Kondensation gewonnene Methan erhalten (s. oben).

Aus Alkohol Schmelzp. 197° unter Zersetzung.

0,1564 g Subst.: 0,4475 g CO_2, 0,1430 g H_2O. — 0,1186 g Subst.: 13,0 ccm (17°, 730).

$C_{12}H_{22}N_2$	Ber. C 78.20	H 9,36	N 12.17
	Gef. „ 78,06	„ 10,23	„ 12,39.

[1]) Bl. (3) 13, 158 (1895).

Digitized by Google

Der Körper ist viel stärker basisch als die früher beschriebenen Methane. So löst er sich bereits in verdünnter Salzsäure. Mit Eisenchlorid in Salzsäure fällt sofort ein voluminöser Niederschlag aus, in Alkohol erfolgt Rotfärbung, in dem offenbar das Methen entsteht. Mit Brom in Eisessig fällt in der Kälte ein unlöslicher Niederschlag aus, mit Eisessig-Nitrit entsteht sofort Tiefrotfärbung. All diese Reaktionen müssen noch einer näheren Untersuchung unterzogen werden.

C. Kondensation mit β-Methoxy-methyl-malonester.

Den β-Methoxy-methyl-malonester stellten wir nach Simonsen (a. a. O.) her mit dem Unterschied, daß wir statt Äther trockenes Benzol als Lösungsmittel anwandten. Wir erhielten die von ihm angegebenen Ausbeuten.

(2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol-3)-β-methyl-malonester (X).

3,4 g 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol in 20 ccm Alkohol gelöst, wurden mit 6 ccm β-Methoxymethyl-malonester und 6 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach 1stündigem Kochen am Rückflußkühler wird das Reaktionsprodukt als bald erstarrendes Öl mit Wasser gefällt. Nachdem man es von den noch anhaftenden Ölen durch Pressen auf Ton befreit, wird aus Alkohol–Wasser umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 6,2 g = 90 Proc. der Theorie. Das einmal umkrystallisierte Produkt ist zum weiteren Verarbeiten rein genug. Farblose Substanz vom Schmelzp. 107°.

0,1295 g Subst.: 0,2835 g CO_2, 0,0916 g H_2O. — 0,1080 g Subst.: 0,2364 g CO_2. 0,0706 g H_2O. — 0,1245 g Subst.: 0,2715 g CO_2, 0,0823 g H_2O. — 0,1429 g Subst.: 5,3 ccm N (18°, 732 mm).

$C_{17}H_{25}O_6N$	Ber. C 60,15			H 7,43			N 4,13
	Gef. „ 59,73	59,72	59,50	„ 7,92	7,31	7,40	„ 4,19.

(2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrryl-3)-β-methylmalonsäure.

3,4 g des entsprechenden Esters werden mit einer Lösung von 0,8 g Ätznatron in Wasser und so viel Alkohol, daß Lösung eintritt, 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nun dampft man den Alkohol am Wasserbad weg und kühlt auf 0°. Ungeachtet des sich abscheidenden Natriumsalzes säuert man schwach an, wodurch 2,65 g Krystalle (= 93 Proc.) abgeschieden werden.

Digitized by Google

Umkrystallisiert aus Alkohol–Wasser schmilzt der Körper bei 185°.

0,1623 g Subst.: 0,3291 g CO_2, 0,0960 g H_2O. — 0,1636 g Subst.: 7,85 ccm N (18°, 732 mm).

$C_{13}H_{17}O_6N$	Ber. C 55,11	H 6,05	N 4,95
	Gef. „ 55,32	„ 6,41	„ 5,42.

2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol-3-propionsäure.

1,5 g der 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol-3-methyl-malonsäure werden in Portionen von etwa 20 mg in Reagensgläsern kurz über freier Flamme zum Schmelzen erhitzt. Der Inhalt der Reagensgläser wurde mit Äther ausgezogen und aus Alkohol–Wasser umkrystallisiert. Da von der Decarboxylierung her verschiedene Verunreinigungen anhaften, muß man sie durch Kochen mit Tierkohle oder durch fraktionierte Fällung aus Alkohol mit Wasser entfernen. Diese letztere Methode ist sehr brauchbar. Zur weiteren Verarbeitung ist nur ein vollkommen farbloser Körper vom Schmelzp. 152° zulässig. Der Mischschmelzpunkt mit dem durch Reduktion der entsprechenden Acrylsäure gewonnenen Produkt ergab keine Depression. Ausbeute 1,1 g = 87 Proc. der Theorie.

0,1064 g Subst.: 5,8 ccm N (19°, 724 mm). — 0,0763 g Subst.: 0,1687 g CO_2, 0,0527 g H_2O.

$C_{12}H_{17}NO_4$	Ber. C 60,23	H 7,17	N 5,86
	Gef. „ 60,32	„ 7,72	„ 6,17.

2,4-Dimethyl-pyrrol-3-propionsäure (Kryptopyrrolkarbonsäure).

1,1 g des eben beschriebenen Produkts wurden mit 0,8 g Ätznatron (4 Mol) und wenig Wasser unter Rückfluß 1 Stunde gekocht. Man kühlt nun auf 0° ab und säuert bis zur schwach kongosauren Reaktion an, wobei unter starker Kohlensäureentwicklung Krystallisation eintrat. Die Krystallisation besteht aus einem Gemisch von Dimethyl-pyrrol-propionsäure und Dimethyl-5-carboxyl-pyrrol-propionsäure, deren Trennung nicht versucht wurde, denn durch direkte Umkrystallisation aus Wasser und längeres Aufkochen wird die α-ständige Carboxylgruppe vollständig unter Abspaltung von Kohlendioxyd entfernt und wir erhielten Kryptopyrrol-carbonsäure in schönen makroskopisch derben Prismen vom Schmelzp. 140—141°. Weitere

Digitized by Google

Mengen der Säure erhält man durch Ausäthern sämtlicher abfallenden Mutterlaugen. Die Analyse bestätigte, daß Krypto-pyrrol-carbonsäure vorlag. Ausbeute 70 Proc.

4,290 mg Subst.: 10,180 mg CO_2, 2,990 mg H_2O. — 3,911 mg Subst.: 0,300 ccm N (17°, 715 mm).

$C_9H_{13}NO_2$	Ber. C 64,58	H 7,78	N 8,38[1])
	Gef. „ 64,74	„ 7,80	„ 8,48.

Die Identifizierung mit dem „Naturprodukt" wurde an Hand eines Präparats von H. Fischer und Röse (Ende 1914) vorgenommen. Dieses hatte sich jedoch durch das lange Lagern, obwohl vor Luft und Licht geschützt, rot gefärbt. Umkrystallisieren aus Wasser konnte den roten Farbstoff nicht entfernen; dies gelang jedoch durch Lösen der Substanz in absolutem Äther, wobei der Farbstoff ungelöst blieb und abfiltriert werden konnte. Mit dem aus Wasser umkrystallisierten Ätherrückstand vom Schmelzp. 139° nahmen wir den Mischschmelzpunkt, welcher keine Depression ergab.

Der rote abfiltrierte Farbstoff wurde in alkoholischer Lösung spektroskopisch untersucht.

498,8—477,6. Die Beschattung verlängert sich bis 447,2, wo sie scharf endigt. Endabsorption 419,5.

Bei Zugabe von alkoholischem Zinkacetat schied sich ein in Alkohol unlösliches Zinksalz aus, welches abfiltriert und mit verdünntem wäßrigen Ammoniak aufgenommen wurde und grünliche Fluorescenz zeigte.

502,2—480,4. Die Absorption setzt sich weiter fort bis etwa 475,7. Endabsorption bei 415,6.

Es ist mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß dem Körper Methenstruktur zukommt. Dafür spricht auch das Auftreten der Ehrlichschen Reaktion nach der Reduktion des Farbstoffs mit Natriumamalgam. Mit der Herstellung des Körpers in größerem Maßstabe durch künstlich erzeugte Autoxydation sind wir beschäftigt.

Pikrat der Krypto-pyrrol-carbonsäure. Die ätherische Lösung der Säure wurde mit wäßrig-ätherischer Pikrinsäure versetzt, wobei sich das Pikrat ausschied. Aus Alkohol Schmelzp. 156°.

5,673 mg Subst.: 0,724 ccm N (17°, 715 mm).

$C_{15}H_{16}N_4O_9$	Ber. N 14,14	Gef. N 14,13.

Isonitroso-krypto-pyrrol-carbonsäure.

Eine geringe Menge Krypto-pyrrol-carbonsäure wurde in 40-proc. Schwefelsäure gelöst und mit ein paar Tropfen Natriumnitritlösung versetzt.

[1]) Die Mikro-C + H-Bestimmungen nach Pregl hat Herr Dr. Schubert die N-Bestimmungen Herr Dr. Niemann ausgeführt.

Digitized by Google

Beim längeren Stehen in Eis und Reiben mit dem Glasstab schied sich das Oxim aus in seiner charakteristischen Krystallform. Aus Wasser umkrystallisiert Schmelzp. 215°; Mischschmelzpunkt mit einem Oxim aus Blutfarbstoff-Kryptopyrrolkarbonsäure erhalten, zeigte keine Depression.

4,276 mg Subst.: 0,539 ccm N (17°, 715 mm).

$C_8H_{10}N_2O_4$ Ber. N 14,14 Gef. N 13,96.

D. Über eine Abart der Pyrrolaldehyd-Synthese.

2,4,5-Trimethyl-pyrrol-3-aldimin-chlorhydrat.

8 g Trimethylpyrrol werden mit 16 ccm wasserfreier Blausäure und 2 ccm Wasser versetzt, dann unter Kühlung in einer Kältemischung mit Salzsäuregas gesättigt. Wenn die Sättigung nach etwa 1 Stunde erreicht ist, setzt eine heftige Reaktion ein. Die Masse färbt sich dunkel und wird zu einem dicken Krystallbrei, der sofort auf Ton gestrichen wird. Die gelben Krystalle (9 g = 80,5 Proc. der Therorie) lassen sich durch Lösen in Eisessig und Umfällen mit wenig Äther schön krystallisiert erhalten.

5,066 mg Subst.: 0,715 ccm N (17°, 717 mm).

$C_8H_{13}N_2Cl$ Ber. N 16,23 Gef. N 16,01.

Das Salz ist in Wasser, Eisessig und Alkohol gut löslich, unlöslich in den anderen üblichen Lösungsmitteln. Es ist vollkommen luftbeständig, ebenso die wäßrige Lösung.

2,4,5-Trimethyl-3-formyl-pyrrol.

5 g des salzsauren Imins wurden in wenig Wasser gelöst und mit Ammoniak in der Kälte versetzt. Der Aldehyd scheidet sich als bald krystallinisch werdender Niederschlag ab. Ausbeute 3,5 g = 88 Proc. der Theorie. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser lag der Schmelzp. bei 143°.

2,4-Dimethyl-pyrrol-5-aldehyd und Körper $C_{14}H_{19}N_3$.

9 g Dimethylpyrrol + 15 ccm Blausäure + 3 ccm Wasser werden in derselben Weise wie beim eben beschriebenen Homologen behandelt. Man erhält so 15,2 g hellgefärbte Krystalle, die in ähnlicher Weise mit Ammoniak zerlegt werden. Der krystallinisch ausfallende Aldehyd wird durch dreimaliges Extrahieren mit siedendem Wasser isoliert, wobei ein in Wasser unlöslicher Rückstand bleibt (etwa $^1/_4$ der Ausbeute). Zur Darstellung von 2,4-Dimethyl-5-aldehyd dürfte diese Methode gegenüber der von H. Fischer und Zerweck (B. 56, 519) angegebenen keinen Vorteil besitzen. Das oben

Digitized by Google

erwähnte Nebenprodukt läßt sich aus Ligroin umkrystallisieren und bildet stark elektrische Nadeln. Schmelzp. 174°. Bei der Analyse erwies es sich als sauerstofffrei.

0,1194 g Subst.: 0,3195 g CO_2, 0,0863 g H_2O. — 4,486 mg Subst.: 0,726 ccm N (17°, 717 mm).

$C_{14}H_{10}N_2$	Ber. C 73,33	H 8,35	N 18,34
	Gef. „ 73,00	„ 8,09	„ 18,02.

Der Körper ist in Alkohol und Chloroform leicht löslich, unlöslich in Wasser und in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Was hier für ein Körper vorliegt, haben wir noch nicht festgestellt.

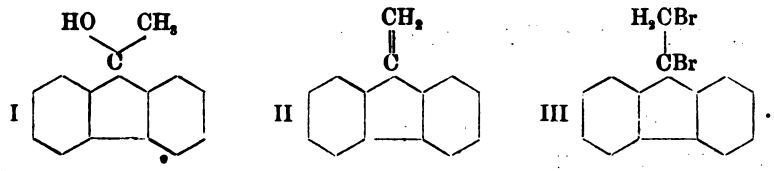
Studien in der Fluorenreihe;

von *Heinrich Wieland* und *Erich Krause*.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Universität Freiburg i. B.]

(Eingelaufen am 20. März 1925.)

Vor 2 1/2 Jahren wurde die Synthese des *Biphenylen-äthylens* (II) beschrieben[1]); aus 9-Methylfluorenol (I) spaltete man Wasser ab, legte den sehr unbeständigen Kohlenwasserstoff als *Dibromid* (III) fest, das man nach der Reinigung mit Zinkstaub wieder entbromte.

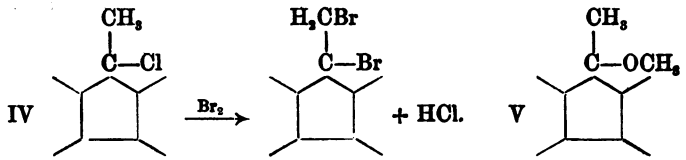


Die Darstellung war nicht einfach, die Ausbeute schlecht. Außer der näheren Untersuchung des besonders reaktionsfähigen Kohlenwasserstoffes hat uns vor allem eine nachher zu besprechende Reaktion veranlaßt, die präparative Methode zu verbessern, und dies ist denn auch über Erwarten gut gelungen, so daß Biphenylen-äthylen jetzt ganz leicht zugänglich ist und

[1]) B. 55, 3313 (1922).

Digitized by Google

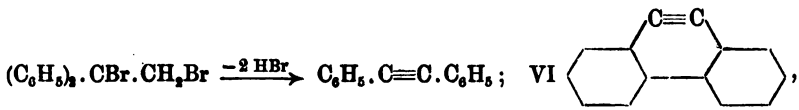
schon wegen der lehrreichen Umsetzungen, die zu ihm führen, als Übungspräparat empfohlen werden kann. Vom *Methyl-fluorenol*, das wir aus Fluorenon und Methylmagnesium*bromid* bereiten, stellen wir mit Salzsäuregas in ätherischer Lösung das *9,9-Methyl-chlor-fluoren* (IV) her, das, völlig unerwartet, durch elementares Brom unter HCl-Abspaltung so gut wie quantitativ in das Dibromid III umgewandelt wird.



Durch Erwärmen in Alkohol spaltet die Chlorverbindung auch schon leicht HCl ab; der auf diese Weise entstehende Kohlenwasserstoff ist aber so nicht leicht in reinem Zustand zu isolieren. Zu erwähnen ist noch, daß sogar das Methylfluorenol beim Übergießen mit Brom in geringem Betrag das Dibromid enstehen läßt. Mit Natriummethylat wurde aber aus dem Chlorid der Methyläther des Methylfluorenols (V) erhalten.

Die Reaktion, die wir untersuchen wollten, war die der zweifachen Bromwasserstoffabspaltung aus dem Dibromid III.

Ein Ausweichen zu einem Acetylenderivat, wie es das ähnlich gebaute Diphenyläthylen-dibromid erlaubt[1]),



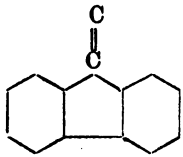
war hier nicht wahrscheinlich; es müßte ja ein aus sterischen Gründen nicht existenzfähiges Phenanthren mit 3facher Bindung (VI) entstehen.

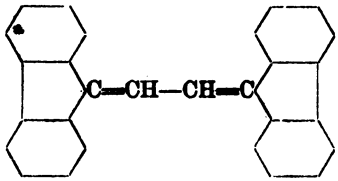
Vielleicht aber war an das Auftreten eines Methylenkohlenwasserstoffes (VII) zu denken, dessen Synthese gerade in diesem Fall weit aussichtsreicher erschien, als von anderen Ansätzen aus.

---

[1]) P. Lipp, B. 56, 568 (1923).

Digitized by Google

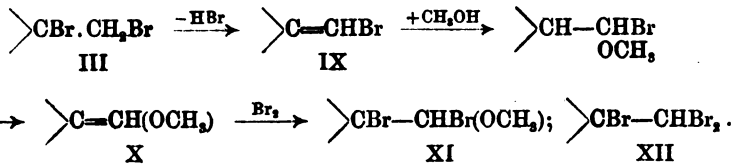
VII 

VIII 

Nichts von dem Erhofften ereignete sich; die Abspaltung des Bromwasserstoffes, die mit Dimethylanilin sich glatt durchführen ließ, verlief nicht programmgemäß. Nur *ein* Molekül HBr tritt aus, das zweite Bromatom wird ohne Wasserstoff herausgenommen und dehydriert einen Teil des Dimethylanilins zu *Methylviolett*. In nahezu quantitativer Ausbeute erhält man den prächtig krystallisierten orangegelben Kohlenwasserstoff $C_{38}H_{18}$, das *Di-biphenylen-butadien* (VIII), ein zweifaches Fulven, das schon W. Wislicenus[1]) bei der Autoxydation von Fluoren in alkoholisch-alkalischer Lösung angetroffen hat.

Dieser schöne Kohlenwasserstoff, der ein großes Bildungsbestreben zu haben scheint, entsteht auch neben *ω-Brom-biphenylenäthylen* (IX) bei der Einwirkung von Kaliumacetat auf das Dibromid.

Verwendet man zur Abspaltung von Bromwasserstoff methylalkoholisches Kali, so erhält man als Reaktionsprodukt den ebenfalls noch nicht beschriebenen *Oxymethylen-fluoren-methyläther*, an den auch Brom zum Dibromid angelagert werden konnte.



Die Zwischenprodukte IX und das folgende sind bei der Reaktion nicht gefaßt worden. Schließlich ist noch in dieser Reihe aus dem ungesättigten Monobromkörper (IX) der aus dem Dibromid III bei der Einwirkung von Natriumacetat hervorging, durch Bromaddition das Tribrom-9-methylfluoren XII erhalten worden.

Die sehr reaktionsfähige Doppelbindung des Biphenylenäthylens legte den Versuch nahe, an ihr eine *Grignardsche*

[1]) B. 48, 617 (1915).

Digitized by Google

Synthese auszuführen. Es kam jedoch weder mit Phenylmagnesiumbromid noch mit Methylmagnesiumjodid eine Reaktion zustande.

Salpetersäure wirkt auch bei stärkster Kühlung momentan unter Bildung eines tiefblauen Additionsproduktes auf den Kohlenwasserstoff ein; der Nitroalkohol, der wohl dieser Halochromieerscheinung zugrunde liegt, ließ sich jedoch nicht fassen.

Dagegen gelang die Anlagerung von *Stickstoffdioxyd.* Man bekam ein farbloses Dinitroprodukt XIII, das mit Ammoniak unter Abspaltung von HNO_2 in das orangegelbe *ω-Nitro-biphenylenäthylen* XIV überging; von ihm wurde auch das Dibromid dargestellt:

$$\rangle C{=}CH_2 \xrightarrow{2\,NO_2} \underset{\text{XIII}}{\rangle C(NO_2){-}CH_2(NO_2)} \xrightarrow{-\,HNO_2} \underset{\text{XIV}}{\rangle C{=}CH(NO_2)}.$$

Über räumliche Isomerie in der Fluorenreihe.

Bei der Darstellung des Methylfluorenols durch Einwirkung von Methylmagnesiumbromid auf Fluorenon entsteht in der Hauptmenge das schon von Ullmann und Wurstemberger[1]) beschriebene Carbinol vom Schmelzp. 175°. Aus den Mutterlaugen von der Aufarbeitung haben wir, in wesentlich geringerer Menge, einen Körper von der gleichen Zusammensetzung isoliert, der bei 84° schmilzt. Er ist, wie wir feststellten, identisch mit einer Verbindung, die Daufresne[2]) gewann, als er das Methylfluorenol vom Schmelzp. 175° in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas behandelte und die Reaktionslösung dann mit Bicarbonat ausschüttelte. Daufresne stellt fest, daß die Verbindung mit Methylfluorenol isomer sei und nimmt an, daß in ihr der Sauerstoff ätherartig gebunden sei. Unsere anfängliche Vermutung, daß diese isomere Substanz das primäre Carbinol darstelle, aus einer Verschiebung der OH-Gruppe über den ungesättigten Kohlenwasserstoff hervorgegangen, fand keine Bestätigung durch den Versuch, durch Oxydation zur Biphenylenessigsäure zu gelangen. Die Substanz wurde durch Chromsäure in heißem Eisessig nicht angegriffen. Dagegen konnten wir das niedriger schmelzende Isomere durch Chlorwasserstoff in das *gleiche Chlorid* überführen, das auch aus dem höher schmel-

[1]) B 38, 4107 (1905). [2]) Bl. [4] 1, 1238 (1907).

Digitized by Google

zenden erhalten wurde. Methylalkoholisches Kali erzeugte aus diesem Chlorid den gleichen Methyläther vom Schmelzp. 90° der, wie oben erwähnt, aus dem hochschmelzenden Methylfluorenol dargestellt worden war. Mit Brom ging das Chlorid, wie dort, in Biphenylen-äthylen-dibromid über.

Daraus scheint uns mit Sicherheit hervorzugehen, daß die beiden Verbindungen $C_{14}H_{12}O$ Carbinole von der gleichen Konstitution sind, deren Isomerie nur *räumlich* erklärt werden kann.

Die beiden Carbinole stellen nicht das erste Beispiel der Isomerie eines in 9-Stellung mit ungleichen Substituenten besetzten Fluorenderivates dar. Schon vor längerer Zeit hat Julius Schmidt die beiden ersten Fälle dieser Art beschrieben, indem er *9-Acetoxy-fluoren*[1]) und *9-Amino-fluoren*[2]) in je zwei scharf voneinander unterschiedenen Verbindungen gewinnen konnte. Merkwürdigerweise hat sich kaum jemand um diese höchst bemerkenswerten Beobachtungen gekümmert.[3]) Wir tragen jetzt kein Bedenken, auch das um 12° höher schmelzende *9-Methylfluoren*, das in der zu Anfang zitierten Abhandlung beschrieben ist,[4]) als Stereoisomeres aufzufassen.

Eine *cis-trans*-Isomerie im Sinn der herkömmlichen Auffassung, wie sie J. Schmidt annimmt, ist auszuschließen. Liegen nämlich die 3 Ringe des Fluorens in einer und derselben Ebene, so fehlt gemäß dem Schema

jede Voraussetzung für eine räumliche Isomerie. Und doch weist die uniplanare Konfiguration des Fluorens am Tetramedermodell die geringste Spannung auf. Wir müssen sie trotzdem verlassen, wollen wir der vorliegenden Isomerie nachgehen.

Es gibt zwei Möglichkeiten für einen Ausweg, die wir zuerst am *Biphenyl*, der Grundsubstanz des Fluorens, erörtern wollen.

a) Die beiden Benzolkerne haben eine gemeinsame Achse, um die sie jedoch nicht frei drehbar sind. Es sind dann zahlreiche Mittellagen denkbar, von denen wir drei charakteristische schematisch wiedergeben wollen.

---

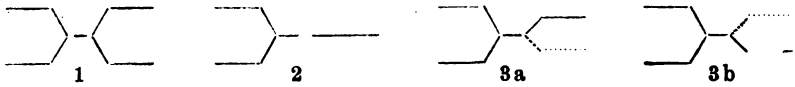
[1]) Schmidt u. Mezger, B. 39, 3895 (1906).

[2]) Schmidt u. Stützel, B. 41, 1243 (1908); A. 370, 1 (1909).

[3]) Auch ich bin erst durch einen Hinweis von Mills, Palmer u. Tomkinson (Soc. 125, 2365 [1924]) auf die Arbeiten von J. Schmidt aufmerksam geworden. H. W.

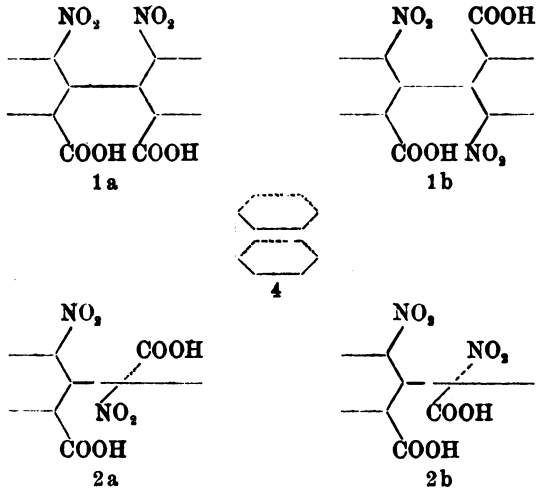
[4]) B. 55, 3313 (1922).

Digitized by Google



1 2 3a 3b

In der wichtigen Beobachtung von J. Kenner[1]), daß zwei isomere *6,6'-Dinitro-diphensäuren* existieren, deren eine sich in optische Antipoden zerlegen läßt, liegt der scharfe Gegenbeweis gegen die herkömmliche Auffassung vom unbedingt symmetrischen Habitus des Biphenylsystems. Bei freier Drehbarkeit der beiden Ringe um ihre gemeinsame Achse wäre keine Isomerie möglich. Die feste Lage, die 1 entspricht (1a oder 1b), könnte dem nicht spaltbaren Isomeren zukommen, nicht aber der racemischen Säure, die gemäß 2 mit rechtwinklig aufeinander stehenden Ringebenen aus 2a und 2b oder nach einer Mittellage wie 3a und 3b — es gibt hier 2 Antipodenpaare — aufgebaut sein könnte.



1a 1b

4

2a 2b

Auch schon am nicht substituierten Biphenyl ergeben sich 3a und 3b als nicht deckbare Spiegelbilder.

Man übersieht diese räumlichen Verhältnisse sehr klar an einem einfachen, von Dr. C. Schöpf angegebenen Modell, bei dem man die beiden aus steifem Karton geschnittenen Benzolkerne in kleine, mit Einschnitten versehene Korke einsetzt.

b) Die beiden Kerne sind im Biphenyl nicht durch eine gemeinsame Achse miteinander verbunden, die Ringebenen sind aus der Richtung der ursprünglichen Verbindungsachse abgelenkt, derart, daß alle Zwischenlagen zwischen 1 und vollkommener Parallelität der beiden Ringebenen (4) denkbar sind.[2]) Die sterischen Verhältnisse der Dinitro-diphensäuren werden,

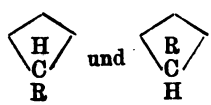
[1]) Soc. 119, 593 (1921); 121, 614 (1922).

[2]) Vgl. F. Kaufler, A. 351, 151 (1907); B. 40, 3250 f. (1907); Cain u. Micklethwait, Soc. 105, 1437 (1914); Kenner u. Matthews, ebenda S. 2473; Turner, 107, 1495 (1915).

Digitized by Google

wie Kenner ausführt, durch diese Vorstellung befriedigend wiedergegeben, ohne daß jedoch, wie hier bemerkt sei, der extreme, aus mancherlei Gründen wenig wahrscheinliche Grenzfall der Parallelität erforderlich wäre; schon eine geringfügige Abbiegung der Verbindungsachse durch die beiden Ringe — die natürlich hierbei ihre freie Drehbarkeit einbüßen — schafft die gleichen Verhältnisse.

Fluoren ist ein Biphenyl, dessen beide Kerne durch eine CH_2-Brücke orthoständig miteinander verbunden sind. Jede nach dem unter a) oder b) Ausgeführten vorgenommene Aufhebung der Symmetrielage ist von einer am Modell recht deutlich wahrnehmbaren Spannungszunahme begleitet, die durch die eingesetzte Methylengruppe bedingt wird. Da die uniplanare Anordnung des Moleküls der beobachteten Isomerie keinen Raum läßt, müssen wir die scheinbar erhöhte Spannung in Kauf nehmen. Die Drehung einer Ringebene um die gemeinsame Achse würde gemäß 3a und 3b schon beim Fluoren selbst die Symmetrie des Moleküls aufheben. Die beobachteten Isomeriefälle wären dann so zu deuten, daß das eine Isomere die uniplanare Konfiguration, das andere die asymmetrische besäße; dieses müßte in optisch-aktive Antipoden (entsprechend 3a und 3b) spaltbar sein. Verlassen aber die beiden Benzolkerne die gemeinsame Ebene nach der unter b) erörterten Möglichkeit, so bleibt die molekulare Symmetrie erhalten; die beiden Isomeren stehen im Verhältnis einer *cis-trans*-Stellung



zueinander und keines ist spaltbar.

So bestehen experimentelle Handhaben zur Klärung der bemerkenswerten Isomerieerscheinung.

Versuche.

9-Methyl-fluorenol.

Statt Methylmagnesiumjodid[1]) wurde die Bromverbindung verwendet. Die Grignardlösung läßt man in geringem Überschuß ($1^1/_4$ Mol) unter Turbinieren in die Suspension von Fluorenon in absolutem Äther eintropfen und rührt weiter, bis sich alles Keton umgesetzt hat. Man zersetzt mit Eis, löst das Magnesiumhydroxyd mit verdünntem Schwefelsäure und arbeitet in der üblichen Weise auf. Das Reaktionsprodukt wird aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 174°. Aus den alkoholischen Mutterlaugen wird, wie später beschrieben, das isomere Carbinol isoliert.

9,9-Methyl-chlor-fluoren (IV).

In die Suspension von 50 g gepulvertem Methylfluorenol in 150 ccm absolutem Äther leitet man unter Kühlung im Kälte-

[1]) Ullmann u. Wurstemberger, B. 38. 4107 (1905).

Digitized by Google

gemisch trocknes Salzsäuregas ein. Wenn sich alle Substanz gelöst hat, läßt man noch 2 Stunden stehen und gießt dann die Lösung unter Nachspülen mit Äther in einen Scheidetrichter auf 500 g Eis. Nach erschöpfendem Ausäthern wird die Ätherlösung mit verdünnter eiskalter Natronlauge entsäuert, mit Calciumchlorid getrocknet und dann der Äther im Vakuum entfernt. Das vollkommen von Äther befreite Chlorid stellt ein hellgelbes dickflüssiges Öl dar, das in manchen Fällen Ansätze zur Krystallisation zeigte, aber nicht rein krystallisiert erhalten werden konnte.

0,954 g verbrauchten 4,13 ccm $^n/_1$-methylalkoholisches Kali. Ber 4,44 ccm.

Beim Erwärmen auf gegen 80° spaltet das Chlorid HCl ab und geht in Biphenylenäthylen über, das sich teilweise polymerisiert. Erhitzt man das Chlorid kurze Zeit in wenig Äthylalkohol zum Sieden, so krystallisiert beim starken Abkühlen der monomolekulare Kohlenwasserstoff in fast reiner Form aus. *9,9-Methyl-methoxyfluoren* (V) bildet sich schon in der Kälte bei Einwirkung einer Natriummethylatlösung auf das Chlorid. Nach einigem Stehen krystallisiert es bei genügender Konzentration der Lösung von selbst oder beim Anspritzen mit Wasser aus und kann aus Methylalkohol umkrystallisiert werden. Schmelzpunkt 90°.

5,738 mg Subst.: 18,045 mg CO_2 u. 3,498 mg H_2O.

$C_{15}H_{14}O$ (210)	Ber. C 85,71	H 6,66
	Gef. „ 85,7	„ 6,82.

Überführung des Chlorids in Biphenylen-äthylen-dibromid.

21,4 g des Chlorids werden, in 30 ccm Eisessig gelöst, unter Kühlung in Eiswasser und ständigem Umschütteln ziemlich rasch mit 6 ccm Brom in 10 ccm Eisessig zusammengebracht. Das Gemisch erwärmt sich und unter lebhafter Salzsäureentwicklung wird das Brom schnell verbraucht. Zum Schluß hat das gebildete Dibromid einen dicken Krystallbrei gebildet, der nach einigem Stehen scharf abgesaugt und mit wenig eiskaltem Alkohol gewaschen wird. Ausbeute gut 30 g. Für präparative Zwecke ist das Produkt genügend rein. Zur Umkrystallisation eignen sich Methylalkohol, Ligroin oder wenig Essigester. Die Substanz stimmt in allen Eigenschaften

Digitized by Google

mit dem aus dem ungesättigten Kohlenwasserstoff durch Bromaddition früher erhaltenen Dibromid überein.

9-Oxymethylen-fluoren-methyläther (X).

1 g Dibromid wird mit 6 ccm 20-proc. methylalkoholischer Kalilösung und 6 ccm Methylalkohol 2 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Die heiß vom ausgefallenen Kaliumbromid abgesaugte Lösung scheidet beim Erkalten das Reaktionsprodukt in Krystallen ab, die nach dem Absaugen mit wenig kaltem Methylalkohol, dann mit Wasser gewaschen und zuletzt aus Methylalkohol umkrystallisiert werden. Farblose Nadelbüschel, Schmelzp. 106°. Die Ausbeute ist gut. Beim längeren Aufbewahren zersetzt sich die Substanz.

0,1536 g Subst.: 0,4883 g CO_2, 0,0806 g H_2O.

$C_{15}H_{12}O$ (208)	Ber. C 86,50	H 5,81
	Gef. „ 86,73	„ 5,86.

Bei der Einwirkung von 1 Mol Brom auf den in Methylalkohol gelösten ungesättigten Äther schieden sich schon während des Prozesses kleine glänzende Nadeln aus, die nach Beendigung der Bromaufnahme abgesaugt und aus dem gleichen Lösungsmittel umkrystallisiert wurden. Schmelzp. 131°. Nach der Analyse liegt eine Monobrom-dimethoxyverbindung vor, entstanden aus dem primären Dibromid durch Ersatz eines Br-Atoms durch OCH_3:

$$>\overset{\cdot}{C}(OCH_3)-\overset{\cdot}{C}HBr \quad \text{oder} \quad >CBr-CH:(O.CH_3)_2 ;$$

die erste der beiden Formeln ist die wahrscheinlichere.

0,1604 g Subst.: 0,3525 g CO_2 und 0,0718 g H_2O.

$C_{16}H_{15}O_2Br$ (319)	Ber. C 60,19	H 4,75
	Gef. „ 59,96	„ 5,01.

ω-Brom-biphenylenäthylen (IX).

2 g Dibromid werden in 6 ccm Eisessig mit 1 g trocknem Natriumacetat 1 Stunde lang am Rückflußkühler gekocht; das Gemisch färbt sich nach und nach hellrot. Nach dem Erkalten saugt man vom ausgeschiedenen Kaliumbromid und mitgebildeten Di-biphenylenbutadien (0,03 g) ab, fällt das Filtrat mit Wasser aus, nimmt in Äther auf, entsäuert mit Sodalösung und trocknet die Ätherlösung scharf mit Calciumchlorid. Nach

Digitized by Google

dem Abdampfen des Äthers, zum Schluß im Vakuum, erhält man ein zähes Öl, das bald krystallinisch wird. Man digeriert mit wenig Alkohol, saugt ab und reinigt die Monobromverbindung derart, daß man ihre ätherische Lösung auf ein kleines Volumen einengt und nun durch Abkühlen die Krystallisation herbeiführt. Rohausbeute 80 Proc. der Th., bei der Reinigung geht viel Substanz verloren. Schmelzp. 78°.

0,1537 g Subst.: 0,1135 g AgBr.

$C_{14}H_9Br$ (257) Ber. Br 31,09 Gef. Br 31,41.

α,β,β-Tribrom-biphenylenäthan (XII). Zu der rohen ungesättigten Monobromverbindung, die man in stabilem Petroläther suspendiert, fügt man 1 Mol Brom. Beim Zerreiben mit dem Glasstab wird das anfangs gebildete braune Öl krystallinisch. Nach dem Absaugen wird das Produkt aus Essigester umkrystallisiert. Farblose feine Nadeln, Schmelzp. 127°.

0,1822 g Subst.: 0,2464 g AgBr.

$C_{14}H_9Br_3$ (417) Ber. Br 57,55 Gef. Br 57,55.

Di-biphenylen-butadien (VIII).

2 g Biphenylenäthylen-dibromid werden mit 3 ccm Dimethylanilin übergossen und im Heizbad auf 150° erhitzt; die Schmelze färbt sich rasch tiefblau. Nach 10 Minuten läßt man erkalten, nimmt das überschüssige Dimethylanilin mit verdünnter Salzsäure weg, verreibt den anfangs etwas schmierigen Rückstand mit Alkohol, wodurch er krystallinisch wird, saugt ab und wäscht mit Äther. Der in beiden Lösungsmitteln schwer lösliche Kohlenwasserstoff wird so nahezu rein erhalten. Zur Analyse wurde er aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert und mit Äther gewaschen. Orangebraune glänzende Nadeln vom Schmelzp. 360°, Ausbeute 0,6—0,7 g, rund 70 Proc. d. Th.

4,266 u. 4,814 mg Subst.: 14,835, 15,685 mg CO_2 u. 2,000, 2,250 mg H_2O.

$C_{28}H_{18}$ (354) Ber. C 94,88 H 5,12

Gef. „ 94,85, 94,53 „ 5,25, 5,23.

Die Reduktion mit Zink und Salzsäure nach W. Wislicenus[1]) liefert das *gelbe* Dibiphenylenbuten vom Schmelzp. 267°. Mit rauchender Schwefelsäure tritt erst Blau-, dann Grünfärbung auf, die Nitrobenzollösung färbt sich mit $AlCl_3$ anfangs grün. Brom wird langsam aufgenommen und gleich-

[1]) B. 48, 617 (1915).

Digitized by Google

zeitig wird Bromwasserstoff abgespalten. Wir sind daher trotz der stimmenden Analyse des Beaktionsproduktes, das wir aus dem Kohlenwasserstoff durch Einwirkung von Brom in siedendem Chloroform — der schwer lösliche Kohlenwasserstoff war darin suspendiert — gewonnen haben, nicht ganz sicher, ob in ihm wirklich das *Tetrabromid* vorliegt. Die Substanz war aus der Chloroformlösung nach dem Eindunsten erhalten und aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiert worden. Schmelzp. 150° unter Bromabspaltung und Rotfärbung. Der Kohlenwasserstoff bildet sich dabei anscheinend zurück (Schmelzpunkt und Farbreaktion mit rauchender H_2SO_4). Auffallend ist, daß auch beim Kochen mit methylalkoholischem Kali das rote Difulven wieder erhalten wurde.

4,599 mg Subst.: 8,3433 mg CO_2 u. 1,203 mg H_2O.

$C_{26}H_{18}Br_4$ (674)	Ber. C 49,88	H 2,69
	Gef. „ 50,02	„ 2,92.

Das aus dem Dimethylanilin bei der Bildung des Difulvens entstehende *Krystallviolett* wurde aus dem salzsauren Auszug der Schmelze als Carbinolbase isoliert, nachdem die Lösung alkalisch gemacht und das Dimethylanilin mit Wasserdampf abgeblasen war. Mit wenig Salzsäure wurde daraus der Farbstoff als krystallisiertes Salz gewonnen.

α,β-Dinitro-biphenylenäthan (XIII).

10 g Biphenylenäthylen, im wesentlichen nach der gegebenen Vorschrift[1]), aber bei höherer Konzentration der Lösungen bereitet, werden in 100 ccm absolutem Äther gelöst. Zu der im Kältegemisch gekühlten Lösung läßt man 7 g Stickstoffdioxyd, in 200 ccm gereinigtem Petroläther (35—55°) gelöst, unter gutem Umschütteln hinzufließen. Das Anlagerungsprodukt scheidet sich krystallinisch aus. Man gießt nach kurzem Stehen die überstehende Flüssigkeit ab und digeriert die meist mit Schmieren durchsetzte Substanz mit frischem Äther-Petroläthergemisch (1:1). Sie wird zum Schluß zweckmäßig mit kaltem Methylalkohol oder Äther gewaschen und so für die weitere Umsetzung genügend rein erhalten. Zur Analyse wurde aus Äther oder wenig warmem Alkohol umkrystallisiert. Farblose Nädelchen vom Schmelzp. 117—118° unter Zersetzung. Der Dinitrokörper ist in der Wärme ziemlich unbeständig und in den meisten Lösungsmitteln nicht schwer löslich.

5,350 mg, 4,200 mg Subst.: 0,506 (24°, 739 mm) u. 0,382 (25°, 739 mm) ccm N.

$C_{14}H_{10}O_4N_2$ (270) Ber. N 10,37 Gef. N 10,57, 10,13.

---

[1]) B. 55, 3316 (1922).

Digitized by Google

ω-Nitro-biphenylenäthylen (XIV).

2 g der Dinitroverbindung werden in der eben nötigen Menge warmen Alkohols aufgelöst; zur klaren Lösung, die man rasch abgekühlt hat, fügt man unter Umschütteln 1 ccm konz. wäßriges Ammoniak. Aus der rot gefärbten Lösung krystallisiert fast augenblicklich das Reaktionsprodukt in breiten orangegelben Nadeln aus. Die in guter Ausbeute entstehende Substanz wird zur Analyse aus Benzol umkrystallisiert. Schmelzp. 132°.

0,1463 g Subst.: 0,4029 g CO_2 u. 0,0524 g H_2O.

$C_{14}H_9O_2N$ (223)	Ber. C 75,28	H 4,07
	Gef. „ 75,12	„ 4,01.

Dibromid. Die Bromaddition, die mit dem teilweise in Schwefelkohlenstoff suspendierten Nitrokörper vorgenommen wurde, verläuft sehr langsam. Man arbeitete im Sonnenlicht und fügte, nachdem die berechnete Menge Brom verbraucht war, noch kleinere Mengen davon nach, bis alle Substanz gelöst war. Nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterblieben derbe Krystalle, die mit Alkohol gewaschen und aus diesem Lösungsmittel umkrystallisiert wurden: Farblose Prismen vom Schmelzp. 110°.

4,325 mg Subst.: 6,923 mg CO_2 u. 0,908 mg H_2O; 9,777 mg Subst.: 0,305 ccm N (20°, 759 mm).

$C_{14}H_9O_2NBr_2$ (383)	Ber. C 43,88	H 2,37	N 3,66
	Gef. „ 43,67	„ 2,35	„ 3,53.

Das isomere 9-Methylfluorenol.

Es wurden die gesamten alkoholischen Mutterlaugen von der Reinigung des nach Ullmann und Wurstemberger, aber mit Methylmagnesium*bromid*, aus Fluorenon dargestellten 9-Methylfluorenols vom Schmelzp. 175° auf das viel leichter lösliche Isomere aufgearbeitet. Nachdem man, die Lösungen mehr und mehr einengend, die letzte Krystallisation des Hauptprdukts erzielt hatte, blieb nach dem Abdunsten des gesamten Alkohols eine in der Hauptsache krystallinische gelbbraune Masse, die im wesentlichen aus den beiden Carbinolen und aus unverändertem Fluorenon bestand. Um es zu beseitigen, wurde der ganze Rückstand, im Vacuum scharf getrocknet, erneut mit einem Überschuß von Methylmagnesiumbromid eingesetzt. Jetzt gelang es, das niedriger schmelzende Isomere zu fassen und durch mehr-

Digitized by Google

fache Krystallisation aus Alkohol, in dem es in der Hitze spielend löslich ist, rein zu erhalten. Lange farblose — bisweilen etwas gelbliche — Spieße, die in allen Lösungsmitteln viel leichter löslich sind, als das Isomere. Schmelzp. 84°.

0,1634 g, 0,1577 g Subst.: 0,5133 g, 0,4728 g CO_2 u. 0,0904 g, 0,0878 g H_2O.

$C_{14}H_{12}O$ (196)	Ber. C 85,67	H 6,17
	Gef. „ 85,70, 85,65	„ 6,19, 6,23.

In konz. Schwefelsäure löst sich das Isomere mit der gleichen olivbraunen Farbe, wie das höher schmelzende Carbinol, mit Aluminiumphosphat erhitzt, läßt es den süßlichen Geruch des Biphenylenäthylens auftreten, von Chromsäure wird es auch in der heißen Eisessiglösung unverändert gelassen.

Leitete man in die Ätherlösung des Carbinols vom Schmelzpunkt 84° Salzsäuregas ein, so erhielt man genau so wie oben ein öliges Chlorid, das sich bei etwas über 80° unter HCl-Entwicklung zersetzte. Mit methylalkoholischem Kali entstand der Methyläther vom Schmelzp. 90° (Mischschmelzpunkt); in konz. Eisessiglösung spaltete das Chlorid auf Zugabe von Brom ebenfalls HCl ab und es krystallisierte aus der Lösung eine Substanz, die nach der Umkrystallisation bei 143° unter Zersetzung schmolz und diesen Schmelzpunkt auch im Gemisch mit Biphenylenäthylen-dibromid beibehielt.

Das isomere Carbinol ist zweifellos identisch mit der Substanz, die Daufresne[1]) vom hoch schmelzenden Isomeren aus über das Chlorid erhalten hat, dessen Schmelpunkt der genannte Autor zu 85—86° angibt. Es ist lange nicht gelungen, die Angaben von D. zu reproduzieren, erst Herr Nakamura hat nach längerem Schütteln der ätherischen Chloridlösung mit Lauge nach dem Verdampfen des Lösungsmittels einen partiell krystallisierenden Rückstand erhalten, aus dem sich das niedrig schmelzende Carbinol in spärlicher Menge isolieren ließ.

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

Über die Einwirkung von freiem Rhodan auf ungesättigte Verbindungen;

von *E. Söderbäck.*

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Upsala (Schweden).]

(Eingelaufen am 26. März 1925.)

Vor mehreren Jahren habe ich ausführlich über die Herstellung und Eigenschaften des freien Rhodans berichtet.[1]) In der Zwischenzeit hat dieses zusammengesetzte Halogen sich eines ziemlich lebhaften Interesses seitens der Chemiker erfreuen können und sein durch den Halogencharakter bedingtes großes Reaktionsvermögen ist durch neue Beispiele beleuchtet worden. Ich möchte in dieser Hinsicht namentlich die Arbeiten von H. Lecher[2]) in Erinnerung bringen.

Die große Ähnlichkeit des Rhodans mit den Halogenen machte es wahrscheinlich, daß es sich ebenso wie diese an mehrfache Kohlenstoffbindungen fixieren lassen werde, wodurch Di- und im Falle dreifacher Bindung, eventuell auch *Tetrarhodanide* entstehen sollten. Diese Rhodanide sollten dann *Thiocyanverbindungen* darstellen, mit dem Schwefel der Rhodangruppe direkt mit dem ungesättigten Kohlenstoff verknüpft.

In dieser Mitteilung werden einige Versuche, das Rhodan mit einfachen ungesättigten aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen in Reaktion zu bringen, beschrieben. Im Laufe der Untersuchung ergab sich der Anlaß, auch *brom-* und *jodsubstituierte* Äthylenkohlenwasserstoffe in den Kreis der Untersuchung hereinzuziehen. Die diesbezüglichen Versuche sind indessen nicht abgeschlossen, sie werden deshalb hier nur skizziert, die nähere Beschreibung wird in einer zweiten Mitteilung folgen.

Als meine Untersuchung über Rhodanaddition an Kohlenwasserstoffe fast abgeschlossen war, sind von H. P. Kaufmann[3]) und F. Challenger[4]) einige Beobachtungen über das-

[1]) A. **419**, 217 (1919).
[2]) B. **54**, 632 (1921); **55**, 1474 (1922); **56**, 1104 (1923).
[3]) B. Pharm. **23**, 139 (1923); B. **56**, 2514 (1923).
[4]) Soc. **123**, 1046 (1923).

Digitized by Google

selbe Thema veröffentlicht worden. Ersterem gelang u. a. die Addition von Rhodan an Äthylen durch Verwendung von nascierendem Rhodan; von demselben Forscher ist auch das Verhalten des Rhodans zu Enolen einer ziemlich umfassenden Untersuchung unterzogen worden.

Bei meinen Arbeiten über Rhodanaddition an ungesättigte Kohlenwasserstoffe habe ich mich auf die Stammsubstanzen Äthylen und Acetylen, sowie deren Mono- und Diphenylderivate beschränkt.

Äthylenreihe.

Äthylen und seine Mono- und Diphenylderivate *Styrol* und *Stilben* reagieren bei Zimmertemperatur sehr träge mit dem freien Rhodan im Dunkeln, wenigstens in den von mir verwandten Solventien Benzol und wasserfreiem Äther.

Als z. B. 100 ccm einer $^n/_1$-benzolischen Rhodanlösung, mit Äthylen gesättigt, unter Abschluß des Tageslichtes stehen blieb, war nach 9 Tagen 5,3 g rotes Polyrhodan abgeschieden. Die Lösung enthielt eine Spur von Rhodan; die beim Einengen derselben isolierbare Menge von *Äthylenrhodanid* war sehr klein, weniger als 0,1 g.

Durch Temperatursteigerung läßt sich zwar die Additionsgeschwindigkeit steigern, aber gleichzeitig wird auch die Polymerisationsgeschwindigkeit des Rhodans erhöht, was zur Folge hat, daß auch in diesem Falle die Hauptmenge des Rhodans der Lösung als unlösliches Polyrhodan entzogen wird. Selbstverständlich wurde bei diesen Versuchen die Rhodanlösung stets mit Äthylen gesättigt gehalten.

Das freie Rhodan ist indessen wie die echten Halogene *photoaktiv*, eine Tatsache, die von mir schon im Jahre 1920 entdeckt wurde, als zufällig eine Zimtsäure enthaltende Rhodanlösung dem Sonnenlicht ausgesetzt wurde. Durch diese Photoaktivität des Rhodans eröffnet sich die Möglichkeit zu Synthesen von sonst schwer zugänglichen organischen Rhodaniden.

Bei der Photoaddition von Rhodan fällt ein besonderes Gewicht auf zweckmäßige Wahl von Lösungsmitteln. Von den gewöhnlichen organischen Solventien sind nicht viele gut verwendbar; es ist eigentlich nur eines, das sich bei meinen Versuchen gut bewährt hat, reines thiophenfreies Benzol. In wasserfreiem Äther geht die Anlagerung zwar auch ziemlich glatt, allein ein nicht unbeträchtlicher Teil des Rhodans wird in diesem Medium durch Nebenreaktionen verbraucht, es treten große Mengen von *Rhodanwasserstoff* auf, wahrscheinlich von substituierender Wirkung des Rhodans auf den Äther herrührend. In manchen Solventien, z. B. Chloroform, erzeugt die Belichtung eine erhöhte Polymerisationsgeschwindigkeit des Rhodans, wodurch die Lösung rasch opak wird.

Digitized by Google

Als Lichtquellen sind teils Sonnenlicht, teils eine Quarzlampe für 220 Volt benutzt worden. In einigen Fällen wurde auch eine größere Nitrolampe (von 1000 Watt) geprüft, die Intensität der wirksamen Strahlen war aber hier wesentlich geringer.

Als Reaktionsgefäße sind meistens Kolben gebraucht worden, teils Quarzkolben, teils solche aus gewöhnlichem Glas. Die Reaktionsgeschwindigkeiten in Quarzgefäßen waren nicht erheblich größer als in Glas, weshalb kein größerer Teil der photochemischen Wirkung auf das kurzwelligere ultraviolette Spektrum fallen dürfte. Sämtliche Reaktionen sind in geschlossenen Gefäßen ausgeführt worden, im Falle des Äthylens wurde das Reaktionsgefäß mit einem Gasometer verbunden, in dem das Gas über Wasser aufgesammelt war.

Äthylen.

Die Vereinigung des Rhodans mit Äthylen geht im Sonnenlicht oder im Lichte der Quarzlampe außerordentlich glatt.

Das Additionsprodukt ist mit dem längst bekannten *Äthylendirhodanid* identisch. Es ist als *Thiocyanid* (I) zu formulieren, denn bei der Oxydation mit Salpersäure liefert es *Äthylendisulfonsäure.*[1])

I. $N{\equiv}C{\cdot}S{\cdot}CH_2{-}CH_2{\cdot}S{\cdot}C{\equiv}N$ II. $C_6H_5{\cdot}CH(SCN){-}CH_2SCN$

III. $C_6H_5{\cdot}CH(SCN){\cdot}CH(SCN){\cdot}C_6H_5$

Es sind einige präliminare Versuche angestellt worden, um die bei der Fixierung des Rhodans an die Äthylendoppelbindung im Lichte wirksamen Wellenlängen zu bestimmen. Als Lichtquelle ist bisher nur die Quarzlampe benutzt worden. Die benzolischen Rhodanlösungen wurden in Probierröhren, die konzentrisch in einem Glaszylinder mit der Filterflüssigkeit steckten, belichtet. Von den intensiven Linien $\lambda = 579\,\mu\mu$ (gelb), $\lambda = 546\,\mu\mu$ (grün) konnte nur eine sehr schwache photochemische Wirkung nachgewiesen werden (Filter nach J. Plotnikow).[2]) Starke Wirkung konnte hingegen für die Linien $\lambda = 436\,\mu\mu$ (blau) $\lambda = 405\,\mu\mu$ (violett) und $\lambda = 366\,\mu\mu$ (ultraviolett) nachgewiesen werden. Für diese Wellenlängen wurden Lichtfilter nach Winther[3]) gebraucht.

Für noch kürzere Wellenlängen sind mangels der nötigen Quarzapparatur und guter Lichtfiltra keine Versuche angestellt worden.

Styrol und Stilben.

Wenn Rhodan in Benzollösung mit der molekularen Menge Styrol im Lichte der Sonne, der Quarzlampe oder sogar der Nitralampe reagiert, so ist nach kurzer Zeit der Inhalt

[1]) Buff, A. 100, 229 (1856). [2]) Ph. Ch. 79, 641 (1912).
[3]) Z. El. Ch. 19, 394 (1913).

Digitized by Google

des Reaktionsgefäßes zu einem Brei von Krystallnadeln verwandelt. Das Reaktionsprodukt Styroldirhodanid ist identisch mit dem früher von Nagel[1]) durch Umsetzung von Styroldibromid mit Rhodankalium in Alkohol dargestellten Styrolrhodanid (II).

Stilbenrhodanid fällt in feinen gelblichen Nadeln aus, wenn Mischungen von Stilben und Rhodan in Benzol oder Äther bestrahlt werden. Wie aus der Strukturformel ersichtlich, enthält sein Molekül zwei gleiche asymmetrische Systeme, woraus auf die Existenz von zwei inaktiven Modifikationen, der Mesoform und der racemischen Form geschlossen werden kann. Bei der direkten Addition von Rhodan an Stilben ist im Gegensatz zur analogen Reaktion mit Chlor und Brom nur ein einziges Rhodanid beobachtet worden, und da dieses sehr schwer löslich ist und zudem verhältnismäßig hoch schmilzt, möchte ich es in Anlehnung an die Bezeichnung der Halogenide vorläufig als α-Verbindung bezeichnen.

Acetylenreihe.

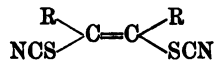
Die Acetylenkohlenwasserstoffe haben die Fähigkeit, zwei oder vier Atome Brom oder Chlor, aber nur zwei Atome Jod zu addieren. Das freie Rhodan schließt sich in dieser Hinsicht dem Jod an, da es unter keinen Umständen gelingt, mehr als zwei Rhodanäquivalente an eine dreifache Bindung zu fixieren.

Es ist eine deutliche Verschiedenheit in der Leichtigkeit, womit das Rhodan mit *aliphatischen* und *aromatischen* Acetylenen reagiert, festgestellt worden. Während mit letzteren das Rhodan schon bei Zimmertemperatur im Dunkeln schnell reagiert, ist für dessen Vereinigung mit dem Acetylen C_2H_2 oder einfachen aliphatischen Abkömmlingen intensive Belichtung erforderlich; dann tritt aber die Addition ebenso rasch ein wie beim Äthylen.

Von den aromatischen Acetylenen sind bisher lediglich das *Monophenyl-* und *Diphenylderivat* (Tolan) untersucht worden. Besonders glatt und unter wahrnehmbarer Wärmeentwicklung reagiert Monophenylacetylen. Die Additionsprodukte von Rhodan und Acetylenen sind *Äthylenderivate* und von der allgemeinen Formel IV.

[1]) A. 216, 324 (1883).

Digitized by Google

IV.  V. $C_6H_5 \cdot C(SCN):CH \cdot SCN$

VI. $C_6H_5 \cdot C(SCN):C(SCN) \cdot C_6H_5$.

Diese Dirhodanäthylene müssen in zwei stereoisomeren Formen existieren können, als *cis-* und als *trans*-Verbindung. Bei Versuchen, cis-trans-isomere Verbindungen ineinander umzulagern, liefert bekanntlich intensive Belichtung namentlich mit ultraviolettem Licht manchmal gute Dienste. Einer derartigen photochemischen Umlagerung sind nun in der Tat auch die Acetylendirhodanide fähig. So ist es z. B. auf diesem Wege möglich, das bei der Addition von Rhodan an Acetylen als Hauptprodukt gebildete *feste* Dirhodanid, Schmelzp. 97—98,5°, in ein *flüssiges* Rhodanid von derselben Molekulargröße zu verwandeln, dessen Schmelzpunkt etwa bei Zimmertemperatur (15—17°) liegt, und welches sich von dem festen Isomeren durch eine wesentlich größere Löslichkeit unterscheidet.

Ich habe derartige photochemische Umlagerungen bisher nur in Benzollösungen ausgeführt. Für den glatten Verlauf der Reaktion ist indessen das Vorhandensein eines Katalysators erforderlich und als solcher wirkt das freie *Rhodan*, das in recht verdünnter Lösung verwendet werden kann. Es wurden meistens 0,02 n-Lösungen gebraucht. Die Reaktion führt zu einem Gleichgewicht, das im Falle des einfachsten Rhodanids $C_2H_2(SCN)_2$ die feste Form begünstigt; sie ist in ihm zu etwa 80 Proc. enthalten.

Die katalytische Wirkung des Rhodans bei der Umlagerung von cis-trans-isomeren Dirhodanäthylenen ist ein neues Beispiel von der weitgehenden Ähnlichkeit des Rhodans mit den Halogenen; es ist ja eine altbekannte Tatsache, daß schon Spuren von Halogenen, namentlich von Brom, die cis-trans-Umlagerung stark beschleunigen.

Der Umstand, daß die cis-trans-isomeren Acetylenrhodanide bei Belichtung und in Gegenwart von Rhodan ineinander verwandelbar sind, hat zur Folge, daß bei der Addition von Rhodan an Acetylen im Lichte beide Formen als Reaktionsprodukte auftreten. Das flüssige Rhodanid ist bisher aus dem Reaktionsgemisch nur in stark verunreinigtem Zustande isoliert worden. Bezüglich der Konfiguration der isomeren Acetylenrhodanide siehe weiter unten.

Digitized by Google

Vom *Phenylacetylendirhodanid* (V) und *Diphenylacetylendirhodanid* (VI), die im Dunkeln dargestellt werden, ist nur je *ein* Isomeres beobachtet worden. Die Monophenylverbindung wird bei Belichtung in rhodanhaltigem Benzol teilweise in ein dickflüssiges Öl verwandelt, welches dieselbe Zusammensetzung und dieselbe Molekulargröße besitzt wie das feste Rhodanid und ebenfalls in Benzol sehr leicht löslich ist.

Die Umlagerung des *Tolanrhodanids* (Schmelzp. 194—195°) ist bisher nicht durchgeführt worden wegen seiner geringen Löslichkeit in kaltem Benzol; auf einem Umwege, von dem weiter unten die Rede sein soll, ist jedoch ein Tolanrhodanid vom Schmelzp. 123—124° erhalten worden, das monomer und in kaltem Benzol ziemlich leichtlöslich ist. Ich möchte dieses Tolanrhodanid als β-Rhodanid bezeichnen.

Einwirkung von Brom auf Acetylenrhodanide.

Von den Acetylenrhodaniden läßt sich erwarten, daß sie *ungesättigten* Charakter zeigen werden, z. B. Halogene aufnehmen. Bisher wurde nur die Einwirkung von Brom etwas näher studiert.

Bei den aromatischen Dirhodanäthylenen ist ein Additionsvermögen für Brom überhaupt nicht zu verspüren, was nicht besonders verwundern kann, da weder Phenylacetylendibromid noch die Tolandibromide die Fähigkeit haben, Brom zu addieren. Die isomeren Acetylendirhodanide $C_2H_2(SCN)_2$ hingegen vermögen 2 Atome Brom pro Molekül aufzunehmen und liefern dabei zwei verschiedene zweifellos stereoisomere Bromide (VII), deren eines als Meso-, deren anderes als Racemform aufzufassen ist.

VII. (NCS)BrCH.CHBr(SCN).

Da das flüssige Acetylenrhodanid, wie unten gezeigt wird, *cis*-Konfiguration besitzt, kann mit einiger Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, daß das aus ihm hervorgegangene Dibromid (Schmelzp. 83,5—84°) die Mesoform darstellt. Dieses Bromid hat in Benzol eine beträchtlich größere Löslichkeit als das andere.

Beide Dibromide spalten, mit Zink in Alkohol behandelt, glatt ihr Brom ab. Die Reaktion wird durch Nebenreaktionen sehr kompliziert, es konnte aber festgestellt werden, daß das

Digitized by Google

höher schmelzende Bromid (110—111°) *festes* Acetylenrhodanid liefert, das niedriger schmelzende *festes* Rhodanid nebst *flüssigem.*

Die Acetylenrhodaniddibromide werden am zweckmäßigsten durch Einwirkung von unverdünntem Brom auf die Rhodanide hergestellt. Die Addition ist von Nebenreaktionen begleitet und man erhält nur etwa $^2/_3$ der theoretischen Ausbeute.

Besonderes Interesse beansprucht die Reaktion von Brom mit Acetylenrhodanid in Lösungsmitteln. Wenn festes Acetylenrhodanid mit Brom in Benzollösung zusammengebracht wird, so geht die Addition im Dunkeln äußerst langsam. Im Sonnenlicht oder im Lichte der Quarzlampe verläuft die Addition zwar viel glatter, aber die direkte Bromaddition wird nun zu Nebenreaktion und die Hauptreaktion besteht im *Verdrängen einer Rhodangruppe des Rhodanids als Rhodan durch Brom*, wodurch *1-Rhodan-2-bromäthylen* gebildet wird (VIII).

VIII. NCS—CH:CH—Br. IX. $Br_3CH—CHBr(SCN)$.

Dieses Bromrhodanäthylen hat nun die Fähigkeit, leicht 2 Atome Brom bei Belichtung aufzunehmen und liefert dabei *Tribrom-rhodanäthan* (IX). Diese Verbindung, eine Flüssigkeit von ziemlich hohem spez. Gewicht, bildet in der Tat das Hauptprodukt bei der Einwirkung von Brom auf festes Acetylenrhodanid in Lösungsmitteln, während das Dibromid des Acetylenrhodanids nur in einer Ausbeute von $^1/_5$ der theoretischen erhalten wird. Es erscheint möglich, daß auch die zweite Rhodangruppe des Acetylenrhodanids durch Brom ersetzt werden kann. Diese Reaktion muß aber gegen das Verdrängen der ersten Rhodangruppe weit zurücktreten, denn *Acetylentetrabromid* ist nicht in isolierbarer Menge als Reaktionsprodukt vorhanden. Wenn beide Rhodangruppen aus $C_2H_2(SCN)_2$ verdrängt würden, müßte *Dibromäthylen* entstehen, welche Verbindung bekanntlich sehr leicht 2 Atome Brom aufnimmt.

Die Reaktionsprodukte bei der Einwirkung von Brom auf festes Acetylendirhodanid in Lösung sind also freies Rhodan, Acetylendirhodaniddibromid (VII) und Tribromrhodanäthan (IX). Das freie Rhodan scheidet sich allmählich als unlösliches Polymeres aus der Lösung; der kanariengelbe Niederschlag enthält aber auch eine schwerlösliche Bromverbindung, die mit Wasser *Bromwasserstoff* und *Schwefelsäure* liefert. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß, wenn eine bromhaltige benzolische Rhodanlösung bei Zimmertemperatur stehen bleibt, der ausfallende orangegelbe

Digitized by Google

Körper stark bromhaltig ist und mit Wasser unter anderem Bromwassertoff und Schwefelsäure liefert.

Das *Tribromrhodanäthan* ist bisher nur in stark verunreinigtem Zustande erhalten. Seine Identität ist aber leicht festzustellen, da es bei Einwirkung von Zink in Alkohol glatt Brom abspaltet und *Brom-rhodanäthylen* liefert:

$$Br_2C_2H_2(SCN)Br + Zn = ZnBr_2 + BrC_2H_2SCN.$$

Dieses Brom-rhodanäthylen stellt eine Flüssigkeit von charakteristischem stechendem Geruch dar; es läßt sich leicht im Vakuum und mit Wasserdampf destillieren und ist deshalb leicht zu reinigen. Im Lichte werden in Benzollösung leicht 2 Atome Brom addiert, wodurch die Verbindung in Tribromrhodanäthan verwandelt wird. Wenn die Reaktion in stark verdünnter Benzollösung ausgeführt wird, ist das resultierende Tribromrhodanäthan fast analysenrein.

Einwirkung von Rhodan auf Dibromäthylen.

Wie oben erwähnt, geben die beiden stereoisomeren Acetylenrhodanide bei Bromaddition verschiedene Dibromide. Von einem gewissen Interesse wurde nun, zu entscheiden, inwiefern *Acetylendibromid,* d. h. *sym. Dibromäthylen,* imstande sei, Rhodan zu addiereren, in welchem Falle ebenfalls ein Dibromid des Acetylenrhodanids entstehen sollte.

Nach H. van Walle[1]) ist das gewöhnliche Acetylen-dibromid vom Siedep. 108—112° ein Gemenge von *cis-* und *trans-*Isomeren, die, wenn getrennt, sehr leicht ineinander übergehen. Die Möglichkeit lag also vor, aus Acetylendibromid beide Dibromide der Acetylenrhodanide zu erhalten.

Der Ausfall der zu diesem Zweck angestellten Versuche war indessen ein ganz unerwarteter.

Als eine benzolische Rhodanlösung, mit Dibromäthylen in einigem Überschuß gemischt, dem Sonnenlichte eines völlig klaren Sommertages ausgesetzt wurde, war die Flüssigkeit nach wenigen Minuten von Brom tiefrot gefärbt. Die Farbenintensität erreichte bald ein Maximum und sank dann; binnen 1 Stunde war alles Brom verschwunden. Wenn auf 1 Mol Rhodan $(SCN)_2$ 2 Mole Dibromäthylen oder mehr vorhanden

[1]) Bull. Soc. chim. de Belgique 27, 209 (1913).

Digitized by Google

war, so war nach Verschwinden des Broms auch alles Rhodan verbraucht. Da reines Dibromäthylen in Benzollösung bei Belichtung Brom nicht mit nennenswerter Geschwindigkeit abspaltet, so muß das Auftreten von freiem Brom derart interpretiert werden, daß Rhodan Brom aus Dibromäthylen verdrängen kann.

Die nähere Untersuchung der in etwas größerer Skala ausgeführten Reaktion ergab einen ziemlich komplizierten Verlauf derselben. Als Reaktionsprodukte konnten isoliert werden: *Rhodan-bromäthylen* (VIII), *festes Acetylenrhodanid, Acetylentetrabromid, Tribrom-rhodanäthan* (IX) und bei gewissen Mengenverhältnissen der reagierenden Komponenten sym. *Dibromdirhodanäthan* (VII) vom Schmelzp. 110—111°.

Die beiden ersten sind offenbar durch Verdrängen eines bzw. beider Bromatome des Dibromäthylens gebildet, die drei letzten sind Bromadditionsprodukte der vorigen sowie von Dibromäthylen. Die Entstehung von Brom-rhodanäthylen und Acetylenrhodanid wird durch folgende Gleichungen versinnlicht:

$$\text{a)}\quad 2\,C_2H_2Br_2 + (SCN)_2 \longrightarrow 2\,NCSC_2H_2Br + Br_2,$$

$$\text{b)}\quad C_2H_2Br_2 + (SCN)_2 \longrightarrow C_2H_2(SCN)_2 + Br_2.$$

Wie oben dargetan, vermag das Brom bei Belichtung Rhodan aus Acetylenrhodanid zu deplacieren. Die Vorgänge a) und b) sind deshalb reversibel, und wenn keine sekundären Reaktionen, Bromaddition an die Äthylenverbindungen einsetzten, mußten ausgeprägte Gleichgewichte sich einstellen. Solche Gleichgewichte sind in der aromatischen Reihe realisierbar und zwar bei ungesättigten Bromiden, die kein Brom zu addieren vermögen, wie Phenylacetylendibromid und Tolandibromid. Solche Bromide können indessen vollständig in Rhodanide verwandelt werden, wenn man das verdrängte Brom aus der Lösung wegschafft, was durch Schütteln der Lösung mit einem Metallbromid, z. B. $Pb(SCN)_2$ leicht zu erreichen ist. In dieser Weise habe ich z. B. das *β-Tolandirhodanid* vom Schmelzp. 123—124° (nebst α-Rhodanid) aus β-Tolandibromid gewonnen.

Die Fähigkeit des Rhodans, Brom aus Kohlenstoffbromiden bei Belichtung zu verdrängen, scheint von der Gegenwart einer mehrfachen Bindung im Molekül des Bromids abbängig zu sein. Auf gesättigte Bromide wie *Bromäthyl, Äthylenbromid*

Digitized by Google

und *Acetylentetrabromid* ist das Rhodan ohne Einwirkung und umgekehrt ist Brom unfähig, Rhodan aus gesättigten organischen Rhodaniden wie *Äthylenrhodanid* und *Methylenrhodanid* $CH_2(SCN)_2$ bei Belichtung zu verdrängen.

Es möge in diesem Zusammenhange nicht unerwähnt bleiben, daß auch aus einer anorganischen Bromverbindung, dem *Bromwasserstoff*, das Rhodan imstande ist, Brom zu verdrängen. Die Reaktion führt zu einem Gleichgewicht und geht auch im Dunkeln.

$$2\,HBr + (SCN)_2 \rightleftarrows 2\,HSCN + Br_2.$$

Wenn z. B. eine stärkere ätherische Bromwasserstofflösung mit einer ätherischen Rhodanlösung gemischt wird, so färbt sich die Flüssigkeit sofort braunrot vom Brom. In vielen Solventien wie Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform u. a. wird die Reaktion durch Ausfallen von Additionsverbindungen von Rhodan und Bromwasserstoff $(SCN)_2\,2\,HBr$ und $(SCN)_2\,4\,HBr$ kompliziert. Wenn letzterer Körper, der wohl als Amidbromid des Rhodans anzusprechen ist, mit organischen Lösungsmitteln digeriert wird, wird Brom abgespalten. In Äther tritt vollständige Zersetzung ein, wobei außer Brom ein weißer, feinkrystallinischer Körper, der eine Verbindung von Rhodanwasserstoff und Bromwasserstoff H_2SCNBr darstellt, gebildet wird.

Rhodan und Acetylendijodide.

Da freies Rhodan Brom in ungesättigten Bromiden unter Einwirkung des Lichtes ersetzen kann, lag es nahe, auch sein Verhalten gegen ungesättigte Jodide zu prüfen. Als Jodid wurde Acetylendijodid, d. h. sym. *Dijodäthylen* gewählt und dessen Verhalten zu Rhodan in benzolischer Lösung untersucht.

Acetylendijodid ist ebenso wie Acetylenrhodanid in zwei stereoisomeren Formen bekannt, einer flüssigen vom Schmelzp. – 13° nach Chavanne und Vos[1]) und einer festen, die bei + 73° schmilzt.

Das flüssige Jodid ist nach Keiser und Mac Master[2]) als *cis*-Form, das feste hingegen als *trans*-Form zu formulieren und zwar weil ersteres beim Erhitzen mit Cyankalium und Kaliumhydrat in absolutem Alkohol *Maleinsäure*, letzteres unter denselben Bedingungen *Fumarsäure* liefert.

Meine Versuche über das Verhalten des Rhodans zu den

[1]) C. r. 158, 1582 (1914). [2]) Am. 46, 518 (1911).

Digitized by Google

Acetylenjodiden lieferten nun das Resultat, daß schon bei ziemlich schwachen Lichtimpulsen das Rhodan imstande ist, Jod aus den Jodiden zu verdrängen, und zwar ist die Reaktionsgeschwindigkeit größer bei dem flüssigen als bei dem festen Jodid.

Um die Reaktion zu einem größeren Betrage durchführen zu können, ist es nötig, das freigemachte Jod zu beseitigen, weil sonst die Lösung rasch opak wird. Dies gelingt leicht durch Schütteln mit Quecksilberrhodanid oder Silberrhodanid. Wie ich früher[1]) gezeigt habe, führt die Einwirkung von Jod auf die genannten Rhodanide zu Gleichgewichten, die meistens stark nach der Rhodanseite verschoben sind.

$$2\,AgSCN + J_2 \rightleftarrows 2\,AgJ + (SCN)_2.$$

Wenn man deshalb mit nicht zu starken, z. B. $^n/_2$-Rhodanlösungen arbeitet, so gelingt es leicht, durch Zuhilfenahme der obigen Reaktion die Jodkonzentration der Lösung so niedrig zu halten, daß diese durchsichtig bleibt.

Das feste Acetylendijodid lieferte als Reaktionsprodukt bei der Einwirkung von freiem Rhodan im Lichte *festes Acetylenrhodanid* vom Schmelzp. 97—98,5°, flüssiges Rhodanid wurde nicht in isolierbarer Menge gebildet. Das flüssige Acetylenjodid hingegen lieferte unter denselben Bedingungen *flüssiges Rhodanid nebst festem.*

Ich glaube, daß aus diesem Befund der Schluß nicht unberechtigt ist, daß das flüssige Jodid und das flüssige Rhodanid einerseits, sowie das feste Jodid und das feste Rhodanid andererseits dieselbe Konfiguration haben. Da nun das flüssige Acetylenjodid als *cis*-Verbindung erkannt worden ist, sollte also dem flüssigen Acetylenrhodanid auch *cis*-Konfiguration zuerkannt werden, dem festen Rhodanid hingegen *trans*-Konfiguration.

Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß die Rhodan–Jod-Gleichgewichtslösung, die aus einer $^n/_2$-Jodlösung durch Schütteln mit Quecksilberrhodanid hergestellt wird, festes Acetylendirhodanid so langsam bei Belichtung mit Quarzlampenlicht in das flüssige Isomer umwandelt, daß nach 2stündiger Belichtung letzteres nicht in isolierbarer Menge vorhanden ist. Wenn aber flüssiges Rhodanid in derselben Rhodan–Jodlösung

[1]) A. 419, 283 (1919).

Digitized by Google

in völlig derselben Weise belichtet wurde, so war nach 1 Stunde $^2/_3$ des flüssigen Rhodanids in festes verwandelt. Somit läßt sich das Auftreten von festem Acetylen-dirhodanid bei Verdrängen von Jod durch Rhodan aus flüssigem Jodid durch sekundäre Umwandlung des primär gebildeten flüssigen Rhodanids im Lichte unter katalytischer Wirkung des Rhodans erklären. Es ist aber auch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß flüssiges Acetylendijodid sich bei Belichten teilweise in festes verwandelt, welches dann mit Rhodan unter Ersatz von Jod reagiert.

Versuche.

Darstellung von Äthylenrhodanid (I).

Die Rhodanlösung wurde aus 8 g Brom und 20 g Bleirhodanid in 100 ccm thiophenfreiem Benzol bereitet. Gefäß für die Lichtreaktion Kolben aus gewöhnlichem Glas von 200 ccm Inhalt. Das Äthylen wurde einem Gasometer von 15 Liter entnommen, wo es über Wasser aufgesammelt war und durch ein langes Chlorcalciumrohr getrocknet.

Nach Vertreiben der Luft aus dem Reaktionsgefäß wurde dieses mit einem Gummistopfen verschlossen, wodurch das Gaszuleitungsrohr, das nicht in die Flüssigkeit ragte, führte. Durch Umschütteln und gleichzeitige Kühlung mit Eiswasser wurde die Rhodanlösung mit Äthylen gesättigt.

Als Lichtquelle wurde eine Quarzlampe für 220 Volt, die horizontal brannte, verwendet. Der Kolben wurde unter dem Brennerrohr in etwa 7 cm Abstand angebracht. Die Lampe mit dem Reaktionsgefäß war in einem Pappgehäuse einmontiert. Die Reaktion setzte prompt ein ohne nennenswerte Induktionszeit. Etwa jede 5 Minuten wurde unter Eiskühlung mit Äthylen durch Umschütteln gesättigt.

Binnen $^1/_4$ Stunde war die Lösung mit Rhodanid gesättigt und nach Verlauf 1 Stunde enthielt sie nur eine Spur von freiem Rhodan. Nach $1^1/_2$ Stunden war sie völlig rhodanfrei.

Die etwas gelb gefärbte ausgeschiedene Krystallmasse wurde abfiltriert, die Mutterlauge zwecks Entfernens einer Spur von Rhodanwasserstoff mit Zinkoxyd geschüttelt, filtriert und auf dem Wasserbade durch Abdestillieren des Benzols eingetrocknet. Ausbeute von Äthylenrhodanid fast theoretisch. Wurde aus Wasser umkrystallisiert, woraus es in Tafeln von rhombischem Habitus anschießt. Schmelzp. 90°. Eine Mischprobe mit aus Äthylenbromid und Rhodankalium in Alkohol dargestelltem Rhodanid zeigte denselben Schmelzpunkt.

Äthylenrhodanid ist in kaltem Benzol verhältnismäßig schwer löslich.

Digitized by Google

100 ccm lösen bei 17° 2,08 g. In Aceton ist aber die Löslichkeit erheblich. 100 ccm lösen bei 16° etwa 13 g.

Die Vereinigung von Rhodan und Athylen geht auch im Sonnenlicht sehr glatt.

Außer Benzol wurde wasserfreier Äther als Lösungsmittel geprüft. Die Ausbeute wird in diesem Solvenz sehr durch Rhodanwasserstoffbildung verschlechtert.

Styroldirhodanid (II).

Eine benzolische Rhodanlösung, 11,6 g Rhodan in 150 ccm Benzol enthaltend, wurde mit der molekularen Menge, 10,4 g Styrol vermischt.

In einem gewöhnlichen Glaskolben wurde das Gemisch dem direkten Sonnenlicht (April) ausgesetzt. Binnen 20 Minuten war der Inhalt des Kolbens in einen Brei von feinen gelben Krystallnadeln verwandelt. Nach etwa 2 stündiger Bestrahlung enthielt die Lösung noch kleine Mengen von Rhodan. Die abgeschiedene Krystallmasse wurde abgesaugt, mit etwas kaltem Benzol gewaschen und luftgetrocknet. Ausbeute 17,5 g. Die Mutterlauge gab bei fortgesetzter Bestrahlung noch eine kleine Menge Krystalle. Die Substanz wurde zunächst aus heißem Benzol und dann aus heißem Alkohol krystallisiert. Aus Alkohol flache Prismen. Schmelzp. 101—102°.

0,1989 g Subst.: 0,3970 g CO_2, 0,0678 g H_2O. — 0,2005 g Subst.: 21,8 ccm N (17°, 757 mm). — 0,2149 g Subst.: 0,4558 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_8N_2S_2$	Ber. C 54,51	H 3,66	N 12,72	S 29,11
	Gef. „ 54,45	„ 3,81	„ 12,75	„ 29,13.

Das Styrolrhodanid ist leicht löslich in heißem Benzol und heißem Alkohol, ein wenig in siedendem Wasser. Aus Benzol krystallisiert es mit 1 Mol Krystallbenzol. In der Kälte ist Styrolrhodanid schwer löslich in den meisten organischen Mitteln.

Styrolrhodanid ist vorher von Nagel[1]) und H. P. Kaufmann[2]) hergestellt worden.

α-Stilbenrhodanid (III).

In einer Rhodanlösung, aus 5 g Rhodan in 100 ccm Benzol bereitet, wurden 5 g Stilben aufgelöst und die Lösung in Sonnenlicht exponiert. Nach Verlauf einer Stunde war eine reichliche

[1]) A. 216, 324 (1883). [2]) B. d. Pharm. 33, 148 (1923).

Digitized by Google

Ausfällung von kleinen Krystallnadeln eingetreten. Die Belichtung wurde noch einige Stunden fortgesetzt, dann wurde abgesaugt, schließlich wurden die Krystalle mit kaltem Benzol gewaschen. Ausbeute 7 g. Nach Trocknen im Vakuum war die Substanz farb- und geruchlos. Schmolz unter Zersetzung bei 225—226° nach vorhergehender Gelbfärbung. Farbe der Schmelze rot.

Das α-Stilbenrhodanid ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln auch bei Siedehitze nur sehr spärlich löslich.

0,1556 g Subst.: 0,3695 g CO_2, 0,0579 g H_2O. — 0,2182 g Subst.: 17,4 ccm N (16°, 747 mm). — 0,2183 g Subst.: 0,3445 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{12}N_2S_2$	Ber.	C 64,83	H 4,08	N 9,45	S 21,65
	Gef.	„ 64,78	„ 4,16	„ 9,41	„ 21,67.

Rhodan und Acetylen.

Darstellung von festem Acetylenrhodanid.

Acetylen wurde nach dem Verfahren von Mathews[1]) dargestellt und gereinigt und in einem Gasometer von 15 Liter Inhalt über Wasser aufgesammelt. Die Methodik bei der Photoaddition von Rhodan zu Acetylen war dieselbe wie beim Äthylen beschrieben.

Rhodanlösungen wurden aus 64 g Brom in 600 ccm thiophenfreiem Benzol bereitet und in einem Kolben aus gewöhnlichem Glas von 750 ccm Inhalt, nach Vertreiben der Luft mit trocknem Acetylen, mit dem Gase unter Kühlung mit Eiswasser gesättigt. Als Lichtquellen wurde teils Sonnenlicht, teils die Quarzlampe verwendet.

Die Anlagerung von Rhodan geht in beiden Fällen außerordentlich glatt und setzt sofort ein ohne nennenswerte Induktionszeit. Schon binnen 20 Minuten ist die Lösung mit festem Rhodanid gesättigt. Etwa alle 5 Minuten wird unter Eiskühlung mit Acetylen gesättigt. Nach etwa 2stündiger Belichtung ist die Reaktion abgeschlossen, was sich durch Auftreten einer kleinen Menge eines braunen Niederschlags kundgibt. Die abgeschiedene Krystallmasse wird abgesaugt, die gelbe Mutterlauge zwecks Entfernens nicht ganz unbedeutender Mengen Rhodanwasserstoff mit trocknem Zinkoxyd geschüttelt, filtriert und auf dem Wasserbade durch Abdestillieren des Benzols bis auf etwa 100 ccm konzentriert. Durch Abkühlen wird eine zweite Krystallisation hervorgebracht, wonach

[1]) Am. Soc. **22**, 106 (1900).

Digitized by Google

die Mutterlauge durch Destillation im Vakuum von Benzol befreit wird. Man steigert dabei die Badtemperatur zu etwa 80°. Aus dem flüssigen Rückstand wird bei Abkühlen eine dritte Krystallausscheidung erhalten. Gesamtausbeute von Krystallen etwa 40 g und von flüssiger Substanz etwa 10 g.

Die gelbgefärbte Krystallmasse wurde aus heißem Wasser krystallisiert, woraus fast farblose dünne Nadeln oder Schuppen von rhombischem Habitus erhalten wurden. Nach einmaliger Umkrystallisation aus Benzol, woraus sie als schief abgeschnittene Prismen von manchmal beträchtlicher Größe anschießt, war die Substanz farb- und geruchlos.

Schmelzp. 97—98,5°. Reizt wie das Äthylenrhodanid stark zum Niesen.

0,1952 g Subst.: 0,6413 g $BaSO_4$. — 0,2033 g Subst.: 34,4 ccm N (18°, 756 mm). — 0,2061 g Subst.: 0,2572 g CO_2, 0,0318 g H_2O.

$C_4H_2S_2N_2$	Ber. C 33,78	H 1,42	N 19,71	S 45,10
	Gef. „ 34,04	„ 1,72	„ 19,74	„ 45,12.

Molekulargewicht: 0,2091 g Subst. in 17,86 g Benzol: $\Delta = 0{,}40°$.

Ber. 142 Gef. 145.

Das Acetylenrhodanid ist in den meisten organischen Solventien verhältnismäßig schwer löslich in der Kälte. Eine Ausnahme davon bildet Aceton, wo die Löslichkeit erheblich ist. 100 ccm lösen bei 16° etwa 18 g Rhodanid. 100 ccm Benzol lösen bei 17° 2,85 g. In heißen organischen Flüssigkeiten, sowie in heißem Wasser ist dagegen die Löslichkeit erheblich.

Durch vorsichtiges Erhitzen über den Schmelzpunkt läßt sich das Rhodanid sublimieren, die Sublimation geht aber sehr langsam. Das Sublimat besteht aus unverändertem Rhodanid vom Schmelzp. 97—98,5°. Versuche, das Rhodanid durch Erhitzen in sein Stereomeres zu verwandeln, waren erfolglos; bei anhaltender Erhitzung über 100° tritt durchgreifende Zersetzung unter Cyanwasserstoffentwicklung und Braunfärbung der Schmelze ein. Als die Temperatur einmal auf 160° gesteigert wurde, trat explosionsartige Zersetzung ein, wobei die Substanz sich in eine schwarze, kohlige Masse verwandelte.

Das Acetylendirhodanid ist aller Wahrscheinlichkeit nach als *Thiocyanverbindung* zu formulieren, denn bei Einwirkung von Brom im Licht auf die gelöste Substanz wird freies Rhodan gebildet, was kaum möglich wäre, wenn der Körper Senfölstruktur besäße. Von speziellen Reaktionen des Rhodanids möge hier hervorgehoben werden, daß es beim Erwärmen mit alkalischer Bleitartratlösung einen eigelben Niederschlag gibt.

Die *flüssige Substanz*, die bei Anlagerung von Acetylen an

Digitized by Google

Rhodan bei Belichtung neben festem Rhodanid gebildet wird, hat ein spez. Gew. von ungefähr 1,3 und riecht süßlich, etwa wie Styrol. Sie enthält als Hauptbestandteil flüssiges Acetylenrhodanid, das zwar nicht in analysenreiner Form daraus isoliert worden ist, aber durch seine Reaktionen identifiziert werden konnte. Einmal wird bei Belichtung der Substanz in verdünnter benzolischer Rhodanlösung *festes Acetylenrhodanid* gebildet, zweitens wird bei Einwirkung von unverdünntem Brom dasselbe *Dibromdirhodanäthan* (VII) vom Schmelzp. 83—84° gebildet, wie es das flüssige Acetylenrhodanid unter denselben Bedingungen liefert (siehe weiter unten).

Die bei der Addition von Rhodan an Acetylen wirksamen Strahlen sind dieselben, welche die Vereinigung von Rhodan und Äthylen bewirken, sie sind im blauen bis ultravioletten Teil des Spektrums verbreitet.

Umwandlung von festem Acetylenrhodanid in flüssiges.

In 1400 ccm einer 0,02 n-Rhodanlösung in thiophenfreiem Benzol werden 60 g festes Acetylenrhodanid suspendiert und die Lösung durch Umschütteln mit dem Rhodanid gesättigt. In einem Kolben aus gewöhnlichem Glas von etwa 2 Liter Inhalt wird dann im Sonnenlicht oder Quarzlampenlicht exponiert. Das Rhodanid geht allmählich vollständig in Lösung und binnen 2 Stunden ist im Sonnenlicht das Gleichgewicht zwischen festem und flüssigem Rhodanid erreicht. Während der Bestrahlung ist dann und wann mit kaltem Wasser zu kühlen. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung zwecks Entfernens des Rhodans und kleiner Mengen Rhodanwasserstoff mit Quecksilber und Zinkoxyd geschüttelt und dann die Lösung durch Abdestillieren des Benzols bis auf etwa 200 ccm konzentriert. Durch Abkühlen wird festes Rhodanid auskrystallisiert und dann das Benzol der Mutterlauge im Vakuum vollständig abdestilliert. Die Badetemperatur wird zuletzt auf etwa 70° gesteigert. Der braune, flüssige Rückstand wird auf + 16° abgekühlt, wobei noch ein Anteil von festem Rhodanid auskrystallisiert. Ausbeute von rohem flüssigem Rhodanid etwa 12 g, d. h. rund $^1/_5$ der anfänglichen Menge festen Rhodanids.

Das Rohprodukt wird durch zwei- bis dreimaliges Umlösen

Digitized by Google

aus siedendem Pentan gereinigt. Farbe schwach bräunlich. Geruch sehr schwach.

0,2872 g Subst.: 0,9377 g $BaSO_4$.

$C_4H_3S_2N_3$ Ber. S 45,12 Gef. S 44,84.

Molekulargewicht: 0,2184 g Subst. in 18,17 g Benzol: $\Delta = 0{,}44°$,
0,5263 g „ „ 17,07 g „ $\Delta = 1{,}06°$.
Ber. 142 Gef. 137, 145.

Die Dichte wurde an einer Substanzprobe bestimmt, die längere Zeit bei 16,5° gehalten und dann von auskrystallisiertem, festem Rhodanid abfiltriert wurde.

$D^{16,5}_{4} = 1{,}332$. Bei Abkühlen bis auf 0° erstarrt das flüssige Acetylenrhodanid vollständig zu einer fast farblosen Krystallmasse. Es ist aber leicht bis auf 0° zu unterkühlen. Beim Aufheben der Unterkühlung durch Reiben steigt die Temperatur rasch auf + 15°, wonach das Schmelzen in einem Intervall von etwa 2° erfolgt. Dieses flüssige Rhodanid enthält sicher etwas festes Rhodanid gelöst. Systematische Ausfrierversuche habe ich noch nicht mangels Materials gemacht; wenn größere Mengen beschafft worden sind, soll aber der Versuch gemacht werden, durch Ausfrieren im Verein mit Hochvakuumdestillation die Trennung der Isomeren durchzuführen.

Das flüssige Acetylenrhodanid ist mit Alkohol, Äther, Aceton und Benzol in jedem Verhältnisse mischbar. In aliphatischen Kohlenwasserstoffen, z. B. Pentan und Hexan, ist es auch bei Siedehitze ziemlich schwer löslich. Beim Erhitzen auf 100° färbt sich das Rhodanid dunkel, wird noch höher erhitzt, tritt durchgreifende Zersetzung ein. Dieser leichten Zersetzlichkeit halber läßt es sich nicht im Vakuum der Wasserstrahlpumpe destillieren.

Auf empfindlicheren Stellen der Haut erzeugt das flüssige Acetylenrhodanid ein heftiges Brennen. Vor Licht geschützt, ist das reine Rhodanid längere Zeit haltbar, das Rohprodukt nimmt beim Stehen binnen kurzem den Geruch von Cyanwasserstoff an.

Umwandlung von flüssigem Acetylenrhodanid in festes.

4,7 g flüssiges Acetylenrhodanid wurden in 100 ccm einer $^1/_{10}$ n-benzolischen Rhodanlösung aufgelöst und in Sonnenlicht exponiert. Nach kurzer Zeit wurde eine kleine Menge eines braunen amorphen Niederschlages ausgeschieden. Dieser wurde abfiltriert und dann die Belichtung fortgesetzt. Nach zweistündiger Belichtung wurde das Rhodan durch Schütteln mit Quecksilber beseitigt und die Lösung im Vakuum konzentriert. Auskrystallisiertes festes Rhodanid wurde abfiltriert und das

Digitized by Google

Benzol der Mutterlauge durch Eindampfen im Vakuum bei Badetemperatur bis auf 70° vollständig verjagt. Ausbeute von festem Rhodanid 3,17 g. Das rückständige flüssige Rhodanid wog 0,91 g. Es war also rund $^4/_5$ von dem flüssigen Rhodanid in festes verwandelt, d. h. das Gleichgewicht dasselbe wie bei der Umwandlung von fest in flüssig.

Addition von Brom zu festem (trans)-Acetylenrhodanid.

14,2 g festes gepulvertes Acetylenrhodanid wurden mit der molekularen Menge 16 g Brom digeriert. Anfänglich wurde mit Eis gekühlt. Das Gemisch erstarrte allmählich zu einem Krystallkuchen. Dieser wurde zerknetet und mit weiteren 8 g Brom bei Zimmerwärme mehrtägig digeriert. Die Masse enthielt nach 14 Tagen noch freies Brom. Sie wurde in dünner Schicht ausgebreitet, bis zum Verschwinden des Broms luftgetrocknet und dann pulverisiert. Gewicht 36,7 g. Farbe orange. Jetzt wurde mit heißem Benzol extrahiert, wodurch 20 g krystallisierte Substanz herausgelöst wurden. Diese wurden aus Benzol umkrystallisiert und daraus als farblose Prismen erhalten. Schmelzp. 110—111°.

0,2343 g Subst.: 0,1375 g CO_2 und 0,0186 g H_2O. — 0,2227 g Subst.: 18,0 ccm N (16°, 750 mm). — 0,2337 g Subst.: 0,3588 g $BaSO_4$ und 0,2890 g AgBr.

$C_4H_2N_2S_2Br_2$	Ber.	C 15,90	H 0,66	N 9,27	S 21,23	Br 52,93
	Gef.	„ 16,01	„ 0,88	„ 9,42	„ 21,09	„ 52,63.

0,2996 g Subst. in 18,31 g Benzol: $\Delta = 0{,}28°$.

Mol.-Gew. Ber. 302 Gef. 292.

Das Bromid ist wie das feste Acetylenrhodanid in den meisten organischen Solventien außer Aceton, in der Kälte relativ schwer löslich.

100 ccm Benzol lösen bei 16° 2,48 g.

Addition von Brom zu flüssigem (cis)-Acetylenrhodanid.

18 g Brom wurden langsam unter Eiskühlung zu 16 g flüssigem Acetylenrhodanid getropft. Die Mischflüssigkeit war anfänglich ziemlich dünnflüssig und von Brom stark gefärbt; während zweistündigem Stehen bei Zimmerwärme wurde sie hochviscös und gleichzeitig die Farbe stark abgeschwächt. Nach etwa zwei Tagen setzte Krystallisation ein, bei Reiben mit einem Glasstabe erstarrte die braunrote Masse. Sie wurde

Digitized by Google

mit heißem Benzol extrahiert, wobei als unlöslicher Rückstand etwa 4 g einer braunen Substanz erhalten wurden. Durch Eingengen der Benzollösung konnten etwa 20 g rohes Acetylenrhodanid-dibromid isoliert werden. Nach einmaligem Umlösen aus Äther und nachfolgender Umkrystallisation aus Benzol war die Substanz rein. Schmelzp. 83,5—84°. 100 ccm Benzol lösen bei 16° 8,7 g Dibromid.

0,2962 g Subst.: 0,4640 g $BaSO_4$ und 0,3685 g AgBr.

$C_4H_2S_2N_2Br_2$	Ber. Br 52,93	S 21,23
	Gef. „ 52,95	„ 21,51.

0,3329 g Subst.: in 18,24 g Benzol: $\Delta = 0{,}30°$.

Mol.-Gew. Ber. 302 Gef. 304.

Rhodan und Phenylacetylen (V).

Phenylacetylen wurde nach dem Verfahren von Nef[1]) bereitet. Zu einer Rhodanlösung, aus 8 g Brom in 100 ccm Benzol hergestellt, wurden unter Eiskühlung 5,1 g (molekulare Menge) Phenylacetylen mit demselben Volumen Benzol verdünnt, getröpfelt Nach beendeter Mischung enthielt die gelbe Lösung nur eine Spur von freiem Rhodan, die durch Schütteln mit Quecksilber beseitigt wurde. Die Lösung wurde bei gelinder Wärme (30—40°) mit Ventilator bis zur sirupösen Konsistenz eingeengt. Beim Abkühlen erstarrte der Rückstand zu einer gelbweißen Krystallmasse. Ausbeute 10,2 g. Theoretische 10,9 g. Die Substanz wurde aus 80 ccm Alkohol krystallisiert, woraus sie in schwach gelblichen Nadeln anschießt. Schmelzp. 67—68°.

0,2195 g Subst.: 0,4645 g $BaSO_4$. — 0,2837 g Subst. in 17,73 g Benzol: $\Delta = 0{,}38°$.

$C_{10}H_6N_2S_2$	Ber. S 29,38	Gef. S 29,06.
	Mol.-Gew. 218	210.

Das Phenylacetylen-rhodanid ist in Benzol spielend leicht löslich, in Alkohol und Äther mäßig löslich. Bei Belichten geht es in verdünnter benzolischer Rhodanlösung teilweise in das flüssige stereoisomere Rhodanid über, das ebenfalls sehr leicht löslich ist.

Mit Brom in Lösungsmitteln liefert es bei Bestrahlung ebenso wie das Acetylenrhodanid freies Rhodan.

Die Addition von Rhodan an Phenylacetylen läßt sich auch gut in absolut ätherischer Lösung vollführen.

---

[1]) A. 308, 265 (1899).

Digitized by Google

Rhodan und Tolan.

Darstellung von Tolan. 106 g Stilbendibromid wurden im Ölbad etwa 15 Stunden mit 150 g Kaliumhydrat und 200 g absolutem Alkohol auf 130—140° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann in Wasser gegossen und das ausgeschiedene Tolan nach Trocknen aus Alkohol krystallisiert. Ausbeute fast quantitativ.

α-Tolanrhodanid (VI).

Eine Rhodanlösung wurde aus 1,5 g Brom in 25 ccm Benzol bereitet und in dieser 1,3 g Tolan aufgelöst. Krystallausscheidung trat fast sofort ein. Ausbeute 1,1 g. Wurde aus heißem Benzol umkrystallisiert. Dünne, farblose Prismen. Schmelzpunkt 194—195°.

0,1607 g Subst.: 0,3843 g CO_2 und 0,0556 g H_2O. — 0,2092 g Subst.: 17,0 ccm N (16°, 749 mm). — 0,1884 g Subst.: 0,2973 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{10}N_2S_2$	Ber. C 65,27	H 3,42	N 9,52	S 21,79
	Gef. „ 65,24	„ 3,87	„ 9,46	„ 21,67.

Das α-Tolanrhodanid ist in kaltem Benzol schwer löslich. Das isomere β-Rhodanid vom Schmelzp. 123—124° ist erheblich leichter löslich; dieses Rhodanid ist aber nicht direkt aus Tolan und Rhodan erhalten worden, sondern auf einem Umwege über das β-Tolandibromid (vgl. theoretischen Teil).

Über echte Derivate des Diphenyl-styryl-methans;

von *K. Ziegler, K. Richter* und *B. Schnell.*

6. Mitteilung[1]) über mehrfach aryl-substituierte Vinylcarbinole und ihre Derivate.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingelaufen am 2. April 1925.)

Vor kurzem[1]) hat der eine von uns in einer kleinen Notiz gezeigt, daß man aus dem rohen *Diphenyl-styryl-carbinol*, wie es als Öl durch Umsatz von *Benzophenon* mit *Magnesiumbromstyrol*

[1]) 5. Mitt.: B. 58, 359 (1925).

Digitized by Google

entsteht, durch Verätherung mit Methylalkohol und Schwefelsäure einen *Methyläther* vom Schmelzp. 97—98° erhalten kann, der identisch ist mit dem auf gleiche Weise früher aus dem *1,3,3-Triphenyl-allylalkohol-(1)* (I, R=OH) gewonnenen Verätherungsprodukt[1]), das zuerst als dessen echter Methyläther aufgefaßt worden war. Es wurde weiter die Identität dieses Äthers mit dem Produkt vom Schmelzp. 95° erkannt, das schon vor längerer Zeit K. H. Meyer und K. Schuster[2]) dargestellt und als *Diphenyl-styryl-carbinol* (II, R=OH), angesprochen hatten. Aus diesen Ergebnissen konnte man folgern, daß die Verätherung bei einem der beiden isomeren Alkohole (I u. II, R=OH) anormal unter Verschiebung der Doppelbindung verläuft. Da ohne weiteres nicht einzusehen war, wo die Verätherung anormal erfolgte, mußte die Frage nach der Konstitution der Substanz vom Schmelzp. 97—98° einstweilen wieder offen gelassen werden. Sie ist inzwischen von F. Straus und M. Ehrenstein[3]), die den oxydativen Abbau[4]) des Körpers studierten, im Sinne der von dem einen von uns früher mit Ulrich und Grabbe schon vorgeschlagenen echten *1,3,3-Triphenyl-allyl-Formel* (I, R=OCH_3) entschieden worden. Die beiden Autoren haben auch offenbar schon früher als der Erstgenannte die wahre Natur des *Meyer-Schusterschen „Diphenyl-styryl-carbinols"* erkannt, wenn sie auch erst etwas später ihre Ergebnisse veröffentlichten.

I. $(C_6H_5)_2C{:}CH.\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H.C_6H_5$

II. $(C_6H_5)_2\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}.CH{:}CH.C_6H_5$

III. $(C_6H_5)_2CH.CH{:}C(Cl).C_6H_5$

IX. $(C_6H_5)_2\underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{C}}.CH(Br).CH_2.C_6H_5$

IV. $(C_6H_5)_2C{:}CH.CH(Cl).C_6H_5$

VIII. $(C_6H_5)_2.\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}—CH(Br).CH_2.C_6H_5$

V. $(C_6H_5)_2.C(Br).CH_2Br$

VI. $(C_6H_5)_2C(OCH_3).CH_2Br$

VII. $(C_6H_5)_2C{:}CH.CH_2.C_6H_5$.

Straus und Ehrenstein stellten den *1,3,3-Triphenyl-allyl-(1)-methyläther* durch energische Einwirkung von *Natrium-methylat* auf das *1,1,3-Triphenyl-3-chlor-propen-(2)* (III) dar. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich unter primärer Verschiebung der Doppelbindung zum Chlorid (IV) mit reaktionsfähigem Halogenatom,

[1]) B. 57, 1986, 1987 (1924).
[2]) B. 55, 815 (1922).
[3]) A. 442, 93 (1925).
[4]) Daselbst, S. 106.

Digitized by Google

das sich dann normal weiter mit dem Methylat zum Methyläther (I, R=OCH_3) umsetzt.

Die beiden Forscher hatten ursprünglich gehofft, daß das *Chlorid* (IV) mit dem Alkoholat anormal unter Verschiebung der Doppelbindung reagieren und den *Methyläther* des echten *Diphenyl-styryl-carbinols* (II, R=OCH_3) liefern würde. Da die Reaktion jedoch nach ihrer Ansicht nur normal erfolgt, so bedeuten ihre Versuche anscheinend keinen Fortschritt auf dem Wege zur Synthese echter Derivate des *Diphenyl-styryl-carbinols*. Und doch sind die mehrfach genannten Autoren ihrem ursprünglichen Ziele näher gewesen, als sie ahnten. Sie haben tatsächlich den gewünschten Methyläther in kleinen Mengen in reinem Zustand in Händen gehabt, nur haben sie seine wahre Natur nicht erkannt.

Sie erhielten bei der Umsetzung des *Propen-Derivates* (III) mit *Methylat* neben dem als Hauptprodukt entstehenden *Methyläther* vom Schmelzp. 97—98° (I, R=OCH_3) noch ein *Isomeres* vom Schmelzp. 78,5—79°. Da dieses sich mit einer Spur Mineralsäure in Methylalkohol in das hochschmelzende Isomere umlagert, glaubten sie die Isomerie *sterisch* deuten zu sollen.

Diese Hypothese besitzt aber schon aus dem Grunde sehr wenig Wahrscheinlichkeit, weil für eine Substanz vom Typus des *1,3,3-Triphenyl-allyl-(1)-methyläthers* (I, R=OCH_3) nach den bewährten und allgemein anerkannten Prinzipien der Stereochemie gar keine direkt wahrnehmbare räumliche Verschiedenheit denkbar ist. Tatsächlich sind die beiden Substanzen auch durchaus nicht stereomer. Vielmehr ist die niedrigschmelzende der *strukturisomere Methyläther* des *echten Diphenyl-styryl-carbinols* (II, R=OCH_3).

Wir hatten nämlich diesen Körper schon vor der Publikation der Straus-Ehrensteinschen Arbeit nach einem einfachen und für die Struktur unbedingt beweisenden Verfahren dargestellt und haben sofort beim Lesen der fraglichen Veröffentlichung die wahre Natur des Äthers vom Schmelzp. 78,5 bis 79° auf Grund der völligen Übereinstimmung seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften mit unserem *Diphenyl-styryl-carbinol-methyläther* erkannt.

Unsere Synthese dieses Körpers gründet sich auf die

Digitized by Google

Beobachtung von P. Lipp[1]), daß das bei der Einwirkung von *Brom* auf *1,1-Diphenyl-äthylen* sich bildende *Dibromid* (V) entgegen den Angaben älterer Autoren bei vorsichtigem Arbeiten faßbar ist, und daß es unter passenden Bedingungen sein beweglichstes, den beiden *Phenylen* benachbartes *Bromatom* gegen die *Methoxylgruppe* zum *Methyläther* (VI) austauscht.

Wir konnten diese Reaktionsfolge unschwer auf das kürzlich von dem einen von uns zusammen mit Ulrich und Grabbe (a. a. O.) beschriebene *1,1,3-Triphenyl-propen-(1)* (VII) übertragen und diese Substanz mit vorzüglicher Ausbeute über das recht beständige *Dibromid* (VIII) hinweg in das *1,1,3-Triphenyl-2-brom-1-methoxy-propan* (IX) verwandeln. Kocht man dieses mit amylalkoholischem Alkali, so geht es gleichfalls recht glatt unter Verlust eines Moleküls Bromwasserstoff in den *Methyläther* des *Diphenyl-styryl-carbinols* (II, R=OCH_3) über. Hierbei ist der Ort der *Methoxylgruppe* von vornherein bestimmt, und die Doppelbindung wird erst nachträglich eingeführt. Eine *Umlagerung* während der Umsetzung, mit der man bekanntlich bei allen *Substitutionsreaktionen* fertiger *Allyl-Derivate* rechnen muß, ist ganz ausgeschlossen, und deshalb kann an der Richtigkeit der Deutung unserer Synthese gar kein Zweifel bestehen.

Damit steht in völliger Übereinstimmung, daß die Oxydation unseres *Methyläthers* keine Spur der charakteristischen Oxydationsprodukte, *Methyläther-mandelsäure* und *Benzoësäure-methylester* liefert, die Straus und Ehrenstein aus dem isomeren hochschmelzenden *1,1,3-Triphenyl-allyl-(1)-methyläther* erhalten konnten. (Obwohl die Geruchsprobe auf die letztgenannte Substanz recht empfindlich ist.) Wir erhielten vielmehr, der Theorie gemäß, *Benzoësäure* und *Methyläther-benzilsäure*. Die letztgenannte wurde allerdings einstweilen nur in Form von *Benzilsäure* nachgewiesen, da die Aufarbeitung unseres Versuchs unter Bedingungen erfolgte, die eine nachträgliche Abspaltung des recht locker sitzenden *Methoxyls* der *Methyläther-benzilsäure* bewirkten.

War so die Konstitution unseres *Diphenyl-styryl-carbinol-methyläthers* völlig sicher begründet, so konnte allenfalls seine Identität mit dem Straus-Ehrensteinschen *Methyläther* vom

[1]) B. **56**, 567 (1923).

Digitized by Google

Schmelzp. 78,5—79° noch angezweifelt werden, da die Gleichheit beider Substanzen zunächst nur aus ihren Eigenschaften gefolgert worden war, eine direkte Identifizierung durch Mischprobe aber noch ausstand. Wir haben, um auch diese Lücke unserer Beweisführung auszufüllen, den *Methyläther* des *Diphenyl-styryl-carbinols* (II, R=OCH_3) noch auf eine andere Weise dargestellt, die zwar nicht völlig mit der Straus-Ehrensteinschen Methode übereinstimmt, aber im Prinzip auf dieselbe hinausläuft.

Wir haben oben erwähnt, daß bei der Synthese dieser Autoren das Chlorid (III) mit reaktionsträgem Halogenatom sich wahrscheinlich zunächst in das Chlorid (IV) mit beweglichem Chlor umlagert. Dieses würde dann mit dem *Methylat* teils *normal* zum *Äther* I, R=OCH_3, teils *anormal* unter Verschiebung der Doppelbindung zum *Methyläther* des *Diphenyl-styryl-carbinols* (II, R=OCH_3) führen. Das einstweilen hypothetische Zwischenprodukt (IV) ist nun nichts Anderes als das *1,3,3-Triphenyl-allyl-(1)-chlorid*, das früher von dem einen von uns zusammen mit Ulrich und Grabbe und kürzlich auch von Straus und Ehrenstein beschrieben worden ist. War die eben besprochene Ansicht vom Verlauf der Reaktion zwischen *Natriummethylat* und *1,1,3-Triphenyl-3-chlor-propen-(2)* (III) richtig, so mußte dieses Chlorid beim Umsatz mit Methylat gleichfalls ein Gemisch der beiden isomeren Äther liefern.

Führt man diese Prüfung durch, so kann man in der Tat aus dem sehr unscharf schmelzenden Rohäther-Gemisch unschwer den Äther vom Schmelzp. 78,5—79° abtrennen, den Straus und Ehrenstein beschreiben, und dieser ist erwartungsgemäß mit dem von uns auf andere Weise gewonnenen gleichschmelzenden *Methyläther* des *Diphenyl-styryl-carbinols* (II, R=OCH_3) identisch.

Das chemische Verhalten unseres neuen Methyläthers ist in erster Linie charakterisiert durch die fast beispiellose Leichtigkeit, mit der er sich unter dem Einfluß geringer Säurespuren in den *strukturisomeren Methyläther des 1,3,3-Triphenyl-allyl-alkohols-(1)* (I, R=OCH_3) umlagert. Unsere Beobachtungen in dieser Richtung decken sich mit dem, was Straus und Ehrenstein an ihrem Präparat des Körpers feststellen konnten. Diese große Neigung zur Umlagerung halten die beiden Forscher

Digitized by Google

für so wenig vereinbar mit der Annahme einer Strukturisomerie der zwei in Frage stehenden Äther, daß sie diese Möglichkeit noch nicht einmal diskutieren. Sie berufen sich hierbei anscheinend auf die von ihnen festgestellte Tatsache[1]), daß „Umlagerungen durch direkte Atomwanderungen auf dem Gebiete der ungesättigten ionogenen Chloride bis jetzt noch nicht beobachtet worden sind, selbst wenn z. B. isomere Chloride wie die folgenden, $R.CCl:CH.CH_2R$ und $R.CHCl.CH:CH.R$, daraufhin untersucht wurden."[2]) Die Beweiskraft dieses Argumentes dürfte jedoch im vorliegenden Falle sehr gering sein. Denn die Isomerie dieser beiden Formeln ist von ganz anderer Art, als die Isomerie der beiden Methyläther

$(C_6H_5)_2C(OCH_3).CH:CH.C_6H_5$ und $(C_6H_5)_2C:CH.CH(OCH_3).C_6H_5$.

Die beiden Chloride würden lediglich durch eine Verschiebung der Doppelbindung ineinander übergehen und ihre beiden Chloratome würden sich ganz erheblich in der Reaktionsfähigkeit unterscheiden, während der zweite Methyläther aus dem ersten durch eine Wanderung der Methoxylgruppe unter gleichzeitiger Schiebung der Doppelbindung hervorgeht, sodaß beide Äther echte Allylderivate bleiben. Die Möglichkeit von Umlagerungen dieser Art ist aber durch die früher schon von dem einen von uns zitierte schöne Arbeit von Claisen[3]) über mehrfach *methyl*-substituierte *Allylchloride* so augenfällig bewiesen, daß gerade die große Umlagerungsfähigkeit des *Diphenyl-styryl-carbinolmethyläthers* mit als der schönste Beweis seiner Struktur angesehen werden kann, geht doch auch bei Claisen das *tertiäre*

---

[1]) In der Arbeit von Straus und Ehrenstein ist das folgende Zitat (a. a. O., S. 98, Anm. 2) nicht direkt mit der *Stereoisomerie-Hypothese* der zwei Methyläther in Verbindung gebracht, doch geht unseres Erachtens ein ursächlicher Zusammenhang zwischen beiden aus der ganzen Arbeit klar hervor. Allerdings wird diese Argumentation durch die Bemerkung der zwei Autoren, a. a. O., S. 100 oben, wieder unklar.

[2]) Durch unseren oben beschriebenen Versuch wird die auch von Straus in Erwägung gezogene Umlagerung des Chlorids III in das Chlorid IV unter dem Einfluß von *Methylat* wohl endgültig bewiesen. Die eben zitierte Feststellung von Straus und Ehrenstein bleibt hiervon unberührt, da Umlagerungen ungesättigter Körper unter dem Einfluß von Methylat natürlich nichts prinzipiell Neues vorstellen. (Vgl. z. B. die Umlagerung *Safrol* ⟶ *Isosafrol*.)

[3]) J. pr. [2] **105**, 65 (1923).

Digitized by Google

Allylderivat $(CH_3)_2C(Cl).C(CH_3):CH_2$ bei Gegenwart von Säure in das stabilere primäre Allylderivat $(CH_3)_2C:C(CH_3).CH_2Cl$ über.

Durch unsere Versuche wird jetzt auch endgültig die von K. H. Meyer und K. Schuster bekanntlich zuerst beobachtete Bildung des *1,3,3-Triphenyl-allyl-(1)-methyläthers* aus dem Einwirkungsprodukt von *Magnesium-bromstyrol* auf *Benzophenon* im Sinne der von dem einen von uns kürzlich schon vertretenen Auffassung aufgeklärt, die auch zu Eingang dieser Arbeit nochmals ausgesprochen worden ist: Es bildet sich tatsächlich zunächst in ganz normaler Reaktion das *Diphenyl-styryl-carbinol* (II, R=OH), dessen Verätherung beim Lösen in Methylalkohol bei Gegenwart geringer Säurespuren natürlich zum eben genannten Methyläther (Schmelzp. 97—98°) führen muß. Die an sich schon sehr unwahrscheinliche Möglichkeit, daß das *Magnesium-bromstyrol* mit dem *Benzophenon* anormal unter direkter Bildung eines *1,3,3-Triphenyl-allyl-(1)*-Derivates reagieren könnte[1]), brauchen wir um so weniger zu diskutieren, als es uns auch noch geglückt ist, das bei der besprochenen Reaktion sich bildende *Diphenyl-styryl-carbinol* in reiner Form abzuscheiden. Die bisher stets vergeblich versuchte Isolierung dieses Carbinols gelingt leicht, wenn man einen kleinen, sich in ähnlichen Fällen stets empfehlenden Kunstgriff anwendet, und zunächst die *komplexe Magnesiumdoppelverbindung* des *Diphenyl-styryl-carbinols*, wie sie sich bei der in Frage stehenden Reaktion primär bildet, in reiner Form abtrennt.

Das reine Carbinol krystallisiert vorzüglich. Es schmilzt bei 109,5—110,5°, also erheblich höher als der isomere *1,3,3-Triphenyl-allylalkohol-(1)* (I, R=OH), (Schmelzp. 77—78°). Mit Methylalkohol und Schwefelsäure liefert es selbstverständlich in Übereinstimmung mit dem oben Gesagten den Methyläther vom Schmelzp. 97—98°. Fünfstündiges Erhitzen in säurefreiem Methylalkohol auf 140—150° führt zur selben Substanz, dagegen kann man das Carbinol unverändert aus Methylalkohol umkrystallisieren, woraus folgt, daß bei den Meyer-Schusterschen Versuchen tatsächlich, wie oben erwähnt, zufällig vorhandene Säurespuren eine ausschlaggebende Rolle spielen. In der Bildung des *1,3,3-Triphenyl-allyl-(1)-methyläthers* in Methylalkohol

[1]) Straus u. Ehrenstein, a. a. O., S. 98.

Digitized by Google

allein bei höherer Temperatur könnte man eine der oft erwähnten echten anormalen Substitutionsreaktionen sehen, wenn nicht auch der *Methyläther des Diphenyl-styryl-carbinols* sich unter den gleichen Bedingungen in den höher schmelzenden isomeren Methyläther umlagerte. Wir schieben die umlagernde Wirkung bei diesen Versuchen den auch im Methylalkohol sicher in geringer Menge vorhandenen *Wasserstoffionen* zu, da sie verschwindet, wenn man vor dem Versuch in dem Methylalkohol ein Körnchen Natrium auflöst. Diese Umlagerungen werden deshalb auch keineswegs durch die hohe Versuchstemperatur allein hervorgerufen, was übrigens auch schon daraus folgt, daß beide hier besprochenen Substanzen, das Carbinol und der zugehörige Methyläther, sich unzersetzt bei etwa 200° im Hochvakuum destillieren lassen.

Erhitzt man das *Diphenyl-styryl-carbinol* (II, R=OH) mit schwach methylathaltigem Methylalkohol, so tritt eine Verätherung überhaupt nicht ein: das Carbinol wird auch nach mehrstündigem Erhitzen unverändert zurückgewonnen. Für diese Reaktion ist also selbst bei einem Carbinol mit so hochaktivem Hydroxyl wie dem vorliegenden eine gewisse geringe $H^{\cdot}$-Ionen-Konzentration nötig. Aus diesem Grunde gelang die Umwandlung des *Diphenyl-styryl-carbinols* in den ihm strukturell entsprechenden Methyläther vom Schmelzp. 78,5—79° unter Benutzung von Methylalkohol nicht. Sie läßt sich jedoch ohne jede Schwierigkeit mit Kalium und Jodmethyl bewerkstelligen. Da bei dieser Reaktion lediglich das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe gegen Methyl ersetzt wird und an dem Kohlenstoffskelett des Allylderivates keinerlei Veränderung vor sich geht, kann man diese Bildungsweise unseres Methyläthers als einen neuen, unabhängigen Beweis der Richtigkeit der für ihn gewählten Strukturformel ansehen.

Das *Diphenyl-styryl-carbinol* (II, R=OH) entsteht sicher auch bei der Hydrolyse des *1,3,3-Triphenyl-allyl-(1)-chlorids* (IV) im alkalischen Medium neben dem isomeren sekundären *Triphenyl-allylalkohol* (I, R=OH), da diese Reaktion in ihrem Verlauf wohl der oben beschriebenen Umsetzung des Chlorids mit Methylat entsprechen dürfte. Höchstwahrscheinlich ist daher das ölige, nicht krystallisierende Carbinol, das Straus und Ehrenstein[1]) aus dem Chlorid mit feuchtem Silberoxyd erhielten, ein solches Gemisch

[1]) A. a. O., S. 110.

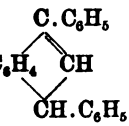
Digitized by Google

der zwei isomeren Alkohole gewesen. Durch Umwandlung in die krystallisationsfreudigeren Methyläther mittels Kalium und Jodmethyl wird man dies voraussichtlich beweisen können.

Das *Diphenyl-styryl-carbinol* und sein *Methyläther* liefern mit *Chlorwasserstoff* glatt unter *anormaler Substitution* das *sekundäre 1,3,3-Triphenyl-allyl-(1)-chlorid* (IV), eine Reaktion, die sich harmonisch in das übrige chemische Verhalten der zwei Substanzen einpaßt. Das von Straus und Ehrenstein[1]) aus einer sehr geringen Menge des Methyläthers erhaltene Chlorid vom Schmelzpunkt 65—70° dürfte eine unreine Probe desselben Körpers gewesen sein. Immerhin halten wir es für nicht ganz ausgeschlossen, daß man bei sorgfältigem Vermeiden jeder Spur überschüssigen Chlorwasserstoffs auch das echte *Diphenyl-styryl methylchlorid* (II, R=Cl) wird fassen können, doch haben wir einstweilen keinen Versuch in dieser Richtung unternommen.

X. $(C_6H_5)_2CH.CH:CHC_6H_5$

XI.



Die für die weitere Ausnutzung unserer neuaufgefundenen Synthesen zur Beantwortung von Fragen aus der Radikalchemie wichtigste Reaktion des *Diphenyl-styryl-carbinol-methyläthers* ist seine Spaltung durch Kaliummetall. Wir haben bisher nur festgestellt, daß eine solche Spaltung eintritt. Es konnte noch nicht entschieden werden, ob die entstehende Kaliumverbindung noch ein echtes Derivat des *Diphenyl-styryl-methans* (X) ist, oder ob auch der Ersatz des Methoxyls gegen Kalium anormal unter Verschiebung der Doppelbindung erfolgt, doch haben wir die Vorarbeit zu dieser Untersuchung einstweilen durch Synthese der Grundsubstanz der hier abgehandelten Körpergruppe, des *Diphenyl-styryl-methans* (X), erledigt. Wir erhielten diese schon vor längerer Zeit aus *Cinnamal-chlorid* ($C_6H_5.CH:CH.CHCl_2$) mit überschüssigem *Magnesium-brombenzol*. Seine Konstitution wurde durch Reduktion und Oxydation sichergestellt. Merkwürdigerweise ist der Kohlenwasserstoff gegen Brom in verdünnter Lösung in Schwefelkohlenstoff ganz

[1]) A. a. O., S. 109 oben.

Digitized by Google

indifferent. Er unterscheidet sich hierin scharf von dem isomeren *1,1,3-Triphenyl-propen-(1)* (VII), dessen Reaktion mit Brom weiter oben besprochen wurde.

Zum Schluß sei noch ein Wort über die *Halochromie in der Triphenyl-allyl-Reihe* gesagt. Erfahrungen, die in der *Tetra-aryl-allyl-Reihe* gesammelt worden sind und über die später berichtet werden soll, legen die Vermutung nahe, daß den aus dem *Diphenyl-styryl-carbinol* und dem isomeren *1,3,3-Triphenyl-allylalkohol-(1)* (I, R=OH) zu erhaltenden halochromen Lösungen dasselbe Ion zugrunde liegt, und zwar das echte *Diphenyl-styryl-methyl-ion*, sodaß bei den Ionen die eingehend besprochene Umlagerung der echten *Diphenyl-styryl-methan-derivate* rückläufig werden würde. Wir haben, um diese Frage zu prüfen, nochmals eingehend untersucht, ob man wirklich aus den halochromen Lösungen der zwei Carbinole in Schwefelsäure mit Alkali ein Carbinol zurückerhalten kann. Dabei machten wir die uns überraschende Beobachtung, daß auch bei sehr vorsichtigem Arbeiten in beiden Fällen als einzig faßbares Reaktionsprodukt fast quantitativ *1,3-Diphenyl-inden* (XI) gebildet wird, eine Substanz, die der eine von uns zusammen mit Ulrich und Grabbe schon bei der Behandlung des eben an zweiter Stelle genannten Alkohols mit Phosphorpentoxyd erhalten hatte. Die Bedingungen, unter denen früher der *1,3,3-Triphenyl-allylalkohol-(1)* zurückerhalten worden war, konnten bisher nicht wieder ausfindig gemacht werden, sodaß wir vermuten, daß diese früheren Beobachtungen auf einer Täuschung beruhen. Hiergegen spricht allerdings, daß auch die Angaben von Meyer und Schuster[1]) für die Richtigkeit unserer ursprünglichen Feststellungen sprechen. Die Bildung des *1,3-Diphenyl-indens* aus den *halochromen schwefelsauren* Lösungen entspricht völlig der lange bekannten Zersetzung, die die *Tetra-phenyl-allylsalze* allmählich erleiden und die zum *1,1,3-Triphenyl-inden* führt. Wir halten sie daher für eine Reaktion der in den halochromen Lösungen enthaltenen *Ionen*, bei der als Zwischenprodukt wahrscheinlich das hypothetische *Triphenyl-allen* nicht auftritt. Dieses scheint sich vielmehr aus den beiden besprochenen Alkoholen selbst bei geringeren Säurekonzentrationen durch direkte

[1]) A. a. O., S. 818. — Vgl. dazu B. 58, 360 (1925).

Digitized by Google

Wasserabspaltung unter dem Einfluß der Säure zu bilden.[1]) Daß es nicht als solches beständig ist, sondern sich sofort dimerisiert, ist bekannt. Die von dem einen von uns mit Ulrich und Grabbe kürzlich ausgesprochene Ansicht über den Verlauf dieses Vorgangs ist inzwischen durch die eingehendere experimentelle Bearbeitung desselben Gegenstands durch Straus und Ehrenstein widerlegt worden. Wir werden gelegentlich das Studium der Reduktion des *dimeren Triphenyl-allens* wieder aufnehmen, um auch diese Reaktion mit seiner neuen Formel völlig in Einklang zu bringen.

Wir sind zurzeit mit der Verallgemeinerung der in dieser Arbeit zuerst beschriebenen synthetischen Methoden und der experimentellen Nachprüfung einer Reihe sich an unsere bisherigen Ergebnisse anknüpfender Fragen beschäftigt und hoffen, darüber bald berichten zu können.

Beschreibung der Versuche.

1,1,3-Triphenyl-1,2-dibrom-propan (VIII).

Die Synthese dieses Körpers geht letzten Endes auf die *Hydrozimtsäure* zurück. 120 g ihres *Äthylesters* liefern nach dem Umsatz mit $2^1/_2$ Mol *Magnesiumbrombenzol* in der früher[2]) angegebenen Weise 160 g *1,1,3-Triphenyl-propyl-alkohol-(1)* (82 *Proc. d. Th.*). Das durch Verreiben des Rohprodukts mit Petroläther in der Kälte zu erhaltende Krystallpulver ist zur Weiterverarbeitung rein genug. Es wird in warmem Eisessig gelöst und mit $^1/_2$ ccm konz. Schwefelsäure, die man vorher mit etwas Eisessig verdünnt hat, versetzt. Die Lösung trübt sich sofort und nach etwa 15 Minuten langem Erwärmen auf dem siedenden Wasserbade ist die Wasserabspaltung beendet. Nach dem Eingießen in Wasser isoliert man das Reaktionsprodukt mit Äther, und reinigt es wie früher durch Destillation im Vakuum. Man

[1]) Die Beobachtung von Straus und Ehrenstein über die Bildung des *dimeren Allens* aus den gefärbten Lösungen des Carbinols und Chlorids in flüssigem SO_2 spricht nicht gegen diese Annahme, da man einstweilen nicht weiß, ob hier der Übergang in den Ionenzustand quantitativ erfolgt. Dagegen ist die Bildung des *1,3-Diphenyl-indens* aus dem *1,3,3-Triphenyl-allyl-alkohol-(1)* mit P_2O_5 ohne weiteres nicht mit unserer jetzigen Hypothese zu vereinbaren.

[2]) Ziegler, Grabbe und Ulrich, a. a. O.

Digitized by Google

bekommt 130 g an reinem, wasserhellem, dickköligem[1]) *1,1,3-Triphenyl-propen-(1)*, das sind 87 Proc. d. Th. (71 Proc. d. Th. auf *Hydrozimtester* bezogen).

Zur Darstellung des *Dibromids* verdünnt man je 30 g des *Propens* mit dem gleichen Volum absoluten Äthers und läßt unter guter Kühlung mit Kältemischung langsam die berechnete Menge (6 ccm) trocknes *Brom* unverdünnt zutropfen. Das Halogen wird sehr glatt verschluckt. Erst die letzten Tropfen des *Broms* färben den Äther dauernd schwach braun. Kratzt man jetzt die ziemlich dick gewordene Lösung mit dem Glasstab, so beginnt sie, besonders bald nach dem Animpfen mit einigen Kryställchen des fertigen Dibromids, zu erstarren. Man verreibt das erhaltene dicke Krystallmagma mit Methylalkohol zu einem dünnen Brei, läßt diesen noch einige Zeit unter öfterem Umrühren in einem Kältegemisch stehen, saugt ab und wäscht mit kaltem Methylalkohol nach. Es werden 45 g = 94 Proc. d. Th. erhalten. Die Substanz kann ohne Zersetzung aus einem Gemisch von Äther und Petroläther umkrystallisiert werden. Sie schmilzt dann konstant bei 94—95° unter schwacher Braunfärbung. Das Rohprodukt schmilzt nur 1° niedriger und ist zur Darstellung des folgenden Präparates ohne weiteres zu verwenden. Wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes spaltet das *Dibromid* stürmisch Bromwasserstoff ab und geht in das früher[2]) beschriebene *1,1,3-Triphenyl-2-brom-propen* vom Schmelzpunkt 97—98° über.

0,1173 g Subst.: 5,45 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$. (Nach Baubigny.)

$C_{21}H_{18}Br_2$ Ber. Br 37,18 Gef. 37,12.

1,1,3-Triphenyl-2-brom-1-methoxy-propan (IX).

Man trägt 45 g des eben beschriebenen *Dibromids* allmählich unter gutem Umschütteln in etwa 300—400 ccm siedenden Methylalkohols ein. Der Methylalkohol färbt sich zunächst gelb-

[1]) Der Kohlenwasserstoff hält sich sehr lange im unterkühlten Zustand. Eine Probe desselben begann z. B erst nach 3 Monaten zu krystallisieren.

[2]) Ziegler, Grabbe und Ulrich, a. a. O., S. 1989 Anm. 18. — Den dortigen Angaben ist hinzuzufügen, daß *amylalkoholisches Natron* beim Kochen sehr schnell und quantitativ HBr aus dem Bromid abspaltet. Das Reaktionsprodukt ist aber nicht das *Triphenyl-allen*, sondern ein dickes, kaum destillierbares Harz, dessen Untersuchung noch aussteht.

Digitized by Google

lich, doch wird er nach kurzem Kochen bald wieder farblos. Das *Dibromid* geht völlig oder wenigstens zum größten Teil in Lösung. Die Umwandlung in den *gebromten Methyläther* geht sehr schnell vor sich[1]), denn auch die scheinbar nicht in Lösung gegangenen Anteile des *Dibromids* erweisen sich kurz nach dem Eintragen als fast reiner Methyläther. Nach dem Eintragen der letzten Portion des Dibromids kocht man noch etwa 5 Minuten und läßt die Lösung anschließend, zum Schluß bei $-20°$, erkalten. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in der so gut wie quantitativen Ausbeute von fast 35 g direkt fest ab. Für die unten zu beschreibende Behandlung mit amylalkoholischem Alkali ist es in dieser Form zu verwenden. Die methylalkoholische Mutterlauge vom gebromten Äther kann nach Neutralisation der freien Bromwasserstoffsäure mit etwas Methylatlösung sofort mit einer weiteren Portion des *Dibromids* umgesetzt werden.

Aus einem Gemisch von Aceton und Methylalkohol kommt der Körper in Gestalt feiner weißer Nädelchen heraus, die bei 84—85° konstant schmelzen. Beim Erwärmen mit Eisessig und einer Spur Mineralsäure spaltet er glatt Methylalkohol ab und geht in das *ungesättigte Monobromid* vom Schmelzpunkt 97—98° über. Dasselbe tritt ein, wenn man die Lösung des gebromten Methyläthers in absolutem Äther unter Kühlung mit Brom- oder Chlorwasserstoffgas sättigt. Eine Rückbildung des *Dibromids* bzw. die Bildung eines *Chlorobromids* ist nicht zu beobachten.

0,2964 g Subst.: 7,8 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{28}H_{21}OBr$ Ber. Br 20,97 Gef. Br 21,03.

Diphenyl-styryl-carbinol-methyl-äther (II, R=OCH_3).

Die Bromwasserstoff-Abspaltung aus der eben beschriebenen Substanz gelingt ganz allgemein mit der Lösung von Kalium- oder Natriumhydroxyd in irgendeinem Alkohol. Doch geht sie

[1]) Es ist nach unseren Resultaten wahrscheinlich, daß auch das *Diphenyl-äthylen-bromid* (V) Lipps schon durch den heißen Alkohol allein in den entsprechenden gebromten Äther übergeführt wird und daß die Zugabe von alkoholischem Alkali (Lipp, a. a. O., S. 570) für die Bildung des Äthers unwesentlich ist. Lipps eigene Beobachtungen sprechen auch hierfür.

Digitized by Google

bei der Verwendung niederer Alkohole, vor allem bei der von Methylalkohol, so langsam vor sich, daß sie selbst nach tagelangem Kochen noch nicht beendet ist. Man löst daher zweckmäßig 5 g *Natrium* (2 Atome) in etwa 100—150 ccm *Amylalkohol* auf, setzt aus einer Bürette 4 ccm Wasser hinzu, trägt die oben erhaltenen 35 g des *gebromten Methyläthers* ein und erwärmt im Ölbad bis zum Sieden des Amylalkohols. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich reichliche Mengen von Bromnatrium ab und nach 2 Stunden ist die Reaktion beendet. Zunächst wird jetzt der Amylalkohol mit Wasserdampf abgeblasen, wobei ein dickes Öl zurückbleibt, das man mit Äther isoliert. Das nach dem Abdestillieren des letzteren erhaltene Reaktionsprodukt ist so rein, daß es beim Abkühlen und Kratzen sofort zu einer harten Krystallmasse erstarrt. Am besten nimmt man es jedoch noch warm mit etwa dem gleichen Volum heißen Methylalkohols auf und läßt die Lösung unter kräftigem Schütteln erkalten. Der *Methyläther* des *Diphenyl-styryl-carbinols* scheidet sich so in Form eines feinen Krystallpulvers ab, sodaß alles zu einem dicken Brei gesteht. Kühlt man zum Schluß noch mit Kältegemisch und saugt dann ab, so ist die Abscheidung des Methyläthers eine so vollkommene, daß aus der Mutterlauge nach Zusatz von etwas Schwefelsäure keine Spur des isomeren Äthers vom Schmelzp. 97—98° herauskommt, obwohl dieser in Methylalkohol erheblich schwerer löslich ist, als das Derivat des *Diphenyl-styryl-carbinols*. Es scheidet sich jedoch nach einigem Stehen eine geringe Menge eines neuen, in farblosen Nadeln krystallisierenden Körpers vom Schmelzpunkt 123—124° ab, von dem wir einstweilen nur sagen können, daß er zum *Diphenyl-styryl-carbinol* in keiner direkten Beziehung stehen kann, da er beim Kochen mit Eisessig und Salzsäure unverändert bleibt und nicht in das dimere *Triphenyl-allen* vom Schmelzp. 210° übergeht.

Das in einer Ausbeute von 23—24 g = etwa 90 Proc. der Theorie erhaltene Rohprodukt des *Diphenyl-styryl-carbinol-methyläthers* schmilzt bei 76—77° und ist demgemäß schon fast völlig rein. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol kann die Substanz leicht auf den richtigen Schmelzp. 78—79° (78,5—79° nach Straus und Ehrenstein) gebracht werden. Sie bildet dann, entsprechend der Beschreibung dieser Autoren, glänzende

Digitized by Google

durchsichtige farblose Nadeln. Aus 120 g *Hydrozimtsäureäthylester* erhält man bei der in 5 Phasen verlaufenden Synthese insgesamt 80 g = 40 Proc. der Theorie an reinem Endprodukt, ein Resultat, das man wohl als recht befriedigend bezeichnen kann.

Zur Untersuchung der Beständigkeit des Körpers gegen Erhitzen wurde eine kleine Probe im Hochvakuum von 0,2 mm destilliert, wobei er bei 187° überging. Das wasserhelle dickölige Destillat erstarrte bald und erwies sich durch seinen Schmelzpunkt als unverändert.

0,1126 g Subst.: 0,3624 g CO_2, 0,0698 g H_2O.

$C_{22}H_{20}O$	Ber. C 87,95	H 6,8
	Gef. „ 87,80	„ 6,9.

Andere Bildungsweisen des Diphenyl-styryl-carbinol-methyl-äthers.

1. Man löste 5 g *1,3,3-Triphenyl-allyl-(1)-chlorid* (Darstellung vgl. weiter unten) in möglichst wenig absolutem Äther auf und ließ die Lösung in einen Überschuß von *Natrium-methylatlösung* (5 Mol) einfließen. Nach $^1/_2$-stündigem Stehen schüttelte man das Reaktionsgemisch mehrmals mit Wasser durch, trocknete über Chlorcalcium und verjagte den Äther völlig. Das zurückbleibende Öl erstarrte beim Abkühlen rasch. Die erhaltene Krystallmasse schmolz sehr unscharf zwischen 70 und 90°, war also offenbar ein Gemisch. Man löste sie zunächst wieder in möglichst wenig siedendem absolutem Äther auf und kühlte sofort auf — 20° ab. Es schied sich dann die Hauptmenge des Äthers vom Schmelzp. 97—98° in fast reinem Zustand ab. Die Mutterlauge von dieser Krystallisation wurde zur Trockne eingeengt, wieder mit etwas Äther aufgenommen und die ganze Operation nochmals wiederholt. Die zum Schluß übrigbleibenden Krystalle, schätzungsweise 1 g, schmolzen schon von etwa 50° an, enthielten also schon recht viel des niedrigschmelzenden Methyläthers. Sie wurden in heißem Methylalkohol gelöst, sorgfältig vor Keimen des hochschmelzenden Äthers geschützt und während des Abkühlens mit dem niedrigschmelzenden Methyläther angeimpft. Dieser schied sich dann bald in den charakteristischen glitzernden Nadeln aus. Man wartete nur solange, bis sich eine zur Identifizierung eben hinreichende Menge der Krystalle gebildet hatte und saugte dann sofort ab,

Digitized by Google

um die Krystallisation nicht durch den isomeren Äther zu verunreinigen. Der Körper schmolz bei 76—77°. Er wurde durch Mischprobe mit dem auf die oben beschriebene Weise erhaltenen Präparat identifiziert.

2. Die Lösung von 2 g *Diphenyl-styryl-carbinol* (siehe weiter unten) in 30 ccm Xylol (vorher durch Kochen über etwas Kalium gereinigt) wurde mit 0,3 g Kalium gekocht. Das Kalium ging unter lebhafter Wasserstoffentwicklung innerhalb von 2 Stunden bis auf einen nur noch einige Milligramme wiegenden Rest in Lösung. Das Xylol färbte sich dabei schwach gelblich. Man gab dann 2—3 ccm Jodmethyl zu und erwärmte gelinde weiter. Nach etwa $^1/_4$ Stunde reagierte das Gemisch neutral und es hatte sich reichlich Jodkalium abgeschieden. Nach dem Vertreiben des Xylols mit Wasserdampf blieb der Äther als dickes Öl zurück. Dieses erstarrte beim Anreiben mit Methylalkohol und war nach einmaligem Umkrystallisieren praktisch rein. Schmelzp. 77—78°, Mischprobe!

Die *Umlagerung in den isomeren Äther* verläuft am glattesten in methylalkoholischer Lösung nach Zusatz einer Spur methylalkoholischer Schwefelsäure, doch läßt sie sich auch in anderen Lösungsmitteln, z. B. reinem Aceton, durchführen. Da der Äther vom Schmelzp. 97—98° schwerer löslich ist als der vom Schmelzp. 78—79°, erstarren kaltgesättigte Lösungen des letzteren auf Zusatz der Säure nach einiger Zeit zu einem dicken Brei. Die Umlagerung vollzieht sich im Augenblick, wenn man in heißem Methylalkohol arbeitet. Da sie völlig quantitativ verläuft, und der entstehende Methyläther des *1,3,3-Triphenyl-allyl-alkohols-(1)* sofort sehr rein ist, bedeutet diese vierte Bildungsweise desselben auch einen sehr empfehlenswerten Weg zu seiner praktischen Darstellung. An diesen reinsten Präparaten der Substanz wurde jetzt auch der von Straus und Ehrenstein angegebene etwas höhere Schmelzpunkt von 99—100° beobachtet.

Zum *oxydativen Abbau* wurden 3 g des *Diphenyl-styryl-carbinol-methyläthers* in 400 ccm Aceton gelöst und 4,2 g fein gepulvertes *Kaliumpermanganat* zugegeben. Die Oxydation erfolgt sehr träge. Erst nach 4tägigem Stehen bei 25—30° war die Lösung bis zu einem schwachen Rosa entfärbt. Man gab dann etwas schweflige Säure zu, saugte den Braunsteinschlamm ab, und verjagte das Aceton völlig. Die etwa noch im Braunstein enthaltenen organischen Anteile nahm man nach dem Lösen desselben in verdünnter Schwefelsäure + schwefeliger Säure mit Äther auf und vereinigte sie mit dem im Aceton gelöst gewesenen Anteil. Darauf wurden die sauren Oxydationsprodukte dem Äther mit Sodalösung entzogen und mit Salzsäure wieder in Freiheit gesetzt, worauf man sie in einen mit Wasserdampf flüchtigen und einen nicht flüchtigen Anteil trennte, die beide mit Äther isoliert wurden. Die flüchtige Säure war *Benzoësäure* (Misch-

Digitized by Google

probe), die nichtflüchtige schmolz als Rohprodukt unscharf bei etwa 145°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus etwas Eisessig bei 150°, dem richtigen Schmelzpunkt der *Benzilsäure*, mit der sie sich auch nach der Mischprobe als identisch erwies. Die primär sicher entstandene *Methylätherbenzilsäure*, deren *Methoxyl* ähnlich locker gebunden sein dürfte wie das des *Benzhydrol-* und *Triphenyl-carbinol-methyläthers*, hatte offenbar ihre *Methoxyl*gruppe in der heißen Mineralsäure während der Wasserdampfdestillation gegen die *Hydroxyl*gruppe eingetauscht, ein Vorgang, der noch dadurch begünstigt worden sein mag, daß man den Destillierkolben zum schnelleren Übertreiben der Benzoesäure, während der Destillation im Ölbad auf 150° erhitzte.

Die oben in der ätherischen Lösung verbliebenen neutralen Anteile bestanden zum größten Teil aus unverändertem Ausgangsmaterial. Sie rochen nicht im geringsten nach *Benzoësäure-methylester*, auch gaben sie nach dem Behandeln mit alkoholischem Kali keine Spur *Benzoësäure*.

Die *Hydrierung des Diphenyl-styryl-carbinol-methyläthers* soll gelegentlich noch durchgeführt werden. Der hierbei zu erwartende (*1,1,3-Triphenyl-propyl*)-*methyläther* $(C_6H_5)_2C(OCH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$) ist leicht aus dem entsprechenden Alkohol[1]) durch Verätherung mit Methylalkohol und Schwefelsäure in der früher[2]) angegebenen Weise erhältlich. Er ist in Methylalkohol sehr schwer löslich und krystallisiert aus Aceton in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 111—112°.

0,1244 g Subst.: 0,4000 g CO_2, 0,0832 g H_2O.

$C_{23}H_{22}O$	Ber. C 87,85	H 7,06
	Gef. „ 87,69	„ 7,48.

Diphenyl-styryl-carbinol. (II, R=OH.)

Wenn man *Bromstyrol* in der von K. H. Meyer und K. Schuster angegebenen Weise mit der theoretisch erforderlichen Menge *Magnesium* in Reaktion bringt, so bleibt stets ziemlich genau $^1/_3$ des Metalls ungelöst. Da die unter Zusammenschluß zweier *Styryl*-reste zum *1,4-Diphenyl-butadien* führende Nebenreaktion nur halb soviel Magnesium verbraucht als die normale Bildung der Grignardschen Verbindung, muß das übrigbleibende Magnesium der zur erstgenannten Reaktion verbrauchten Menge genau gleich sein. Danach würden nur etwa 30 Proc. des *Bromstyrols* in die *Magnesiumverbindung* übergeführt werden. Unter Berücksichtigung dieser Zahl bemessen wir im Gegensatz zu den genannten Autoren die Menge des zuzugebenden *Benzophenons* so, daß die *Magnesiumverbindung* in einem *Überschuß* von 50 Proc. der Theorie vorhanden ist. Damit wird allerdings das *Bromstyrol* weniger gut ausgenützt, doch scheint ein Überschuß von *Benzophenon* die *Magnesiumdoppelverbindung* am Krystallisieren zu verhindern. Da das *Bromstyrol* jetzt billigst in vorzüglicher Reinheit zu Parfümerie

[1]) Vgl. weiter oben die Beschreibung der Darstellung des Ausgangsmaterials.

[2]) Vgl. besonders A. 437, 227 (1924).

Digitized by Google

zwecken in den Handel gebracht wird, kann man gern auf seine völlige Ausnutzung verzichten.

Unter Berücksichtigung dieser Umstände bringen wir 72 g ($^4/_{10}$ Mol) *Bromstyrol* mit 9,6 g *Magnesium* in $^1/_4$ Liter absolutem Äther in Reaktion und tragen später 16 g (0,09 Mol) *Benzophenon* fest in die Lösung ein, ohne die stürmische Umsetzung zu mäßigen. Nach etwa $^1/_2$-stündigem Kochen auf dem Wasserbade beginnt die Abscheidung eines feinkrystallinen weißen Niederschlags, dessen Menge sich nach einer weiteren $^1/_4$ Stunde nicht mehr vermehrt. Wir lassen dann erkalten und saugen die Krystalle schnell durch ein vorher gut getrocknetes Filter ab. Sie werden mit etwas absolutem Äther ausgewaschen und anschließend mit Chlorammoniumlösung und Äther geschüttelt, wobei sie bald in Lösung gehen. Die ätherische Schicht hinterläßt nach dem Eindampfen das gesuchte Carbinol als weiße Krystallmasse vom Schmelzp. 109,5—110,5°. Der Schmelzpunkt steigt nach dem Umkrystallisieren aus Benzin (Siedepunkt 100—120°) nicht mehr, doch enthält das Rohprodukt leicht noch etwas Magnesium-hydroxyd, sodaß sich ein Umkrystallisieren gleichwohl empfiehlt. Die Ausbeute beträgt 5,5 g = etwa 20 Proc. der Theorie (auf *Benzophenon* berechnet). Durch Aufarbeiten der Mutterlauge von der Magnesiumverbindung in der früher angegebenen Weise kann man noch eine Quantität des *1,3,3-Triphenyl-allyl-(1)-methyläthers* (I, R = OCH_3) gewinnen.

0,1368 g Subst.: 0,4430 g CO_2, 0,0812 g H_2O.

$C_{21}H_{18}O$	Ber. C 88,07	H 6,34
	Gef. „ 88,34	„ 6,64.

$^1/_2$ g des neuen Carbinols wurde vorsichtig in einem kleinen Sichelkölbchen ohne Thermometer im Hochvakuum (0,2 mm) mit freier Flamme destilliert. Das ölige Destillat wurde mit Benzin fest. Nach zweimaligem Umkrystallisieren zeigte es denselben Schmelzpunkt wie vor der Destillation.

Löst man das *Carbinol* in etwas Methylalkohol in der Wärme auf und versetzt mit einem Tropfen methylalkoholischer Schwefelsäure, so krystallisieren beim Abkühlen alsbald die charakteristischen weißen Nädelchen des *Methyläthers* vom Schmelzp. 97—98° aus. Kocht man es mit Eisessig und etwas Mineralsäure, so scheidet sich beim Erkalten das dimere *Triphenyl-allen* vom Schmelzp. 210° ab.

Die Umwandlung des Carbinols und seines Methyläthers mittels Salzsäure in das

Digitized by Google

1,3,3-Triphenyl-allyl-(1)-chlorid

gelingt leicht in wenigen Minuten in der früher[1]) für die Darstellung des Chlorids aus den isomeren *1,3,3-Triphenyl-allyl-(1)-derivaten* angegebenen Weise[2]). Das Rohprodukt des so hergestellten Präparates zeigt den Schmelzp. 94—95°, während wir früher 90° und Straus und Ehrenstein an umkrystallisierten Proben 93—94,5° beobachteten.

Die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf die Alkohole und Äther der Triphenyl-allylreihe

wurde in folgender Weise durchgeführt: Man kühlte je 20 ccm konz. Schwefelsäure auf etwa — 15 bis — 20° ab und trug möglichst schnell je 3 g des *Diphenyl-styryl-carbinols* (II, R = OH), des *1,3,3-Triphenyl-allyl-alkohols-(1)* (I, R = OH) und der beiden entsprechenden Methyläther im feinpulverisierten Zustand unter starkem Turbinieren ein. Die entstandene tief gelbrote Lösung goß man ohne zu zögern in ein gekühltes, stark gerührtes Gemisch von überschüssiger Natronlauge und Eis ein. Die so ausgefällte organische Substanz wurde mit Äther isoliert. Man erhielt zunächst ein dickes harziges Öl, das nach einigem Stehen, schneller nach dem Animpfen mit fertigem krystallisiertem *1,3-Diphenyl-inden* (X) erstarrte. Nach dem Verreiben mit wenig stark gekühltem Äther oder Eisessig war der Körper so gut wie rein. Er wurde mit dem genannten Inden durch Mischprobe identifiziert. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Das wegen seiner Krystallisationsfähigkeit und schwierigen Löslichkeit in Äther leicht faßbare dimere *Triphenyl-allen* konnte auch nicht in Spuren nachgewiesen werden.

Diphenyl-styryl-methan (X).

Zu 2,5 Mol *Magnesium-brombenzol* läßt man 1 Mol Cinnamalchlorid, gelöst im 3fachen Volum absolutem Äther vorsichtig durch den Rückflußkühler zutropfen. Die Reaktion verläuft sehr stürmisch. Zum Schluß kocht man noch etwa $^1/_4$ Stunde weiter und arbeitet dann in der üblichen Weise unter Einschaltung

[1]) Ziegler, Grabbe und Ulrich, a. a. O.

[2]) Die Tatsache, daß K. H. Meyer und K. Schuster (a. a. O.) das Chlorid nicht bekommen haben, die vor kurzem [B. 58, 360 (1925)] der eine von uns nicht zu deuten vermochte, hat inzwischen ihre Erklärung durch das von Straus und Ehrenstein beobachtete launenhafte Verhalten desselben gefunden. Wir haben ein solches Verhalten an unseren Präparaten des Chlorids nie beobachtet.

Digitized by Google

einer Wasserdampfdestillation zur Vertreibung flüchtiger Bestandteile auf. Das Reaktionsprodukt ist ein dickes Öl, aus dem sich nach längerem Stehen farblose Krystalle abscheiden. Man kann diese durch Verreiben des Ganzen mit Eisessig und Absaugen direkt gewinnen, doch ist es empfehlenswerter, alles zuvor im Vakuum zu destillieren. Nach einem erheblichen, noch chlorhaltigen Vorlauf, zu dessen Untersuchung wir bisher keine Zeit gefunden haben, geht das gesuchte *Diphenyl-styryl-methan* bei etwa 230° unter 15 mm oder bei etwa 180° unter 0,2 mm Druck über. Der Körper erstarrt leicht. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig schmilzt er bei 97—98°.

0,1702 g Subst.: 0,5803 g CO_2, 0,1030 g H_2O.

$C_{21}H_{18}$	Ber. C 93,3	H 6,7
	Gef. „ 93,0	„ 6,8.

Konstitutionsbeweis: In die siedende absolut-alkoholische Lösung von 1 g des eben beschriebenen Körpers trug man allmählich 1 g Natrium ein. Die Aufarbeitung ergab ein Öl, das beim Kratzen erstarrte. Es wurde mit Methylalkohol verrieben, abgesaugt, und dann aus dem gleichen Mittel umkrystallisiert. Resultat: *1,1,3-Triphenyl-propan* vom Schmelzpunkt 46—47° (Mischprobe).

Man löste 0,5 g der Substanz in etwa 20 ccm warmen Eisessigs auf, gab die mit etwas Wasser verflüssigte theoretische Menge Chromsäureanhydrid hinzu, erwärmte zunächst 3 Stunden auf 60—70°, dann 1 Stunde auf 100° und schließlich noch einige Minuten bis zum Sieden des Eisessigs. Die Chromsäure war dann vollständig verbraucht. Durch Eingießen in verdünnte Schwefelsäure fällte man sodann die organischen Anteile aus der Lösung aus, nahm sie mit Äther auf, wusch die ätherische Lösung zur Beseitigung der Essigsäure mehrmals mit Wasser aus und entzog ihr schließlich die bei der Oxydation entstandenen Säuren durch etwas Sodalösung. Die wieder ausgefällten Säuren ließ man zunächst an der Luft trocknen und erhitzte sie dann zwischen zwei Uhrgläsern auf dem Wasserbade. Dabei sublimierte *Benzoësäure* heraus. Schmelzp. 121° (Mischprobe). Da der Rückstand noch etwas unscharf schmolz, kochte man ihn mit wenig Wasser aus und filtrierte ihn ab. Die Lösung setzte nach einigem Stehen noch etwas *Benzoësäure* ab. Der ein wenig bräunlich gefärbte Rückstand, dessen Menge zum Umkrystallisieren nicht mehr genügte, schmolz nach vorherigem Erweichen bei 142°, im Gemisch mit *Diphenyl-essigsäure* (Schmelzp. 144°) bei 143°, war also mit dieser Säure identisch.

Der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft*, dem *Japan-ausschuß* derselben, der *Liebig-Gesellschaft zur Förderung des Chemischen Unterrichts* und der *Badischen Anilin- und Soda-Fabrik* sagen wir für großzügige Unterstützung unserer Arbeiten auch an dieser Stelle unseren besten Dank.

Digitized by Google

Über Spektrochemie und Struktur mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe;

von *K. v. Auwers* und *R. Kraul.*

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingelaufen am 4. April 1925.)

Die im folgenden besprochenen Versuche wurden zur Ergänzung der Untersuchungen von Krollpfeiffer und dem einen von uns[1]) über die spektrochemische Eigenart und Konstitution des Naphthalins, Anthracens, Phenanthrens und Fluorens angestellt.

I. *Phenanthren.*

In der erwähnten Arbeit wurde dargelegt, daß das *Phenanthren* seinem molekularen Aufbau nach wahrscheinlich wie Naphthalin, Anthracen und andere aromatische Kohlenwasserstoffe nicht eine Zusammenlagerung geschlossener Benzolkerne, sondern ein einheitliches System von einfachen und doppelten Bindungen darstelle, jedoch die wenigen spektrochemischen Beobachtungen noch kein sicheres Urteil gestatteten. Es war insbesondere erforderlich, *Halogenderivate* des Phenanthrens optisch zu untersuchen; daneben aber war es erwünscht, das spektrochemische Verhalten einiger ähnlich gebauter *Stilbene* kennen zu lernen.

Das Ergebnis dieser Versuche ist in der folgenden Tabelle wiedergegeben, die in ihrer Einrichtung den früheren entspricht. Die Angaben des Procentgehaltes in Spalte 3 beziehen sich also wieder auf Lösungen der betreffenden Substanzen in *Chinolin*; 100 Proc. bedeutet, daß Schmelzen der homogenen Verbindungen untersucht wurden. Für Vergleichszwecke wurden, wie früher, die Werte für $E\Sigma^{\frac{1}{2}}_{D}{}^{0}$ berechnet. Der Vollständigkeit halber sind auch einige frühere Beobachtungen in die Tabelle aufgenommen worden.

[1]) A. 430, 230 (1923).

Digitized by Google

Tabelle I. Stilben- und Phenanthrenderivate.

Nr.	Verbindung	Proc. Gehalt	t in Grad	$E\,\Sigma_\alpha$	$E\,\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ in %	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ in %	$E\,\Sigma_D^{18}$
1	*Stilben*	9,709	21,7	+3,23	+3,58	+143	+176	+3,6
		9,678	19,9	+3,24	+3,55	+140	+169	
2	*3-Methylstilben*	100	60,5	+3,14	+3,39	+136[1]	—	+3,2
		13,297	14,7	+3,06	+3,34	+143[2]	—	
3	α-Methylstilben	100	99,9	+2,04	+2,17	+ 74	—	+1,9
		100	130	+3,13	+3,27[3]	—	—	+2,6
4	*Phenanthren*	10,653	15,7	+2,46	+2,66	+ 90	+100[3]	+2,6
		25,995	15,7	+2,47	+2,63	+ 87	+ 96[3]	
5	9-Äthyl-phenanthren	100	77,5	+2,46	+2,62	+ 90[4]	—	+2,4
6	2-Isopropyl-8-methyl-phenanthren	10,550	17,5	+2,51	+2,73	+ 97	—	+2,7[5]
		11,718	25,6	+2,49	+2,68	+ 95	—	
		100	100,5	+1,59	+1,74	+ 86	—	+1,5
7	*9-Chlor-phenanthren*	10,714	25,7	+1,52	+1,65	+ 81	—	+1,7
		9,986	25,7	+1,56	+1,72	+ 85	—	
8	*9,10-Dichlor-phenanthren*	5,981	25,5	+1,13	+1,30	+ 88	—	+1,3
		6,644	25,6	+1,15	+1,30	+ 84	—	
9	9-Brom-phenanthren	100	100,7	+1,87	+2,02	+ 86	—	+1,7

Ein Vergleich zwischen *Stilben* und *Phenanthren* zeigt, daß die Bildung des dritten Ringes den spektrochemischen Charakter stark verändert, denn Brechungs- und Zerstreuungsvermögen werden erheblich vermindert, wie es regelmäßig geschieht, wenn eine olefinische Doppelbindung zum Bestandteil eines Ringsystems wird. Auf diese Tatsache wurde schon in der früheren Arbeit hingewiesen, doch läßt sich jetzt der charak-

[1]) Auwers u. Frühling, A. 422, 226 (1921).
[2]) Krollpfeiffer, A. 430, 193 (1923).
[3]) Krollpfeifer, a. a. O., S. 194.
[4]) Frühling, Dissert. Marburg, S. 40 (1920).
[5]) Aus 2 Beobachtungsreihen, die Chilesotti (G. 30, I, 159 [1900]) mit diesem Kohlenwasserstoff, dem *Reten*, in benzolischer Lösung ausführte, berechnen sich Werte, die z. T. mit unseren Beobachtungen übereinstimmen, z. T. von ihnen abweichen. Jedoch weisen die Bestimmungen Chilesottis auch unter sich ziemlich starke Schwankungen auf.

Digitized by Google

teristische Unterschied der beiden Verbindungen auch an ihren *Alkylderivaten* erkennen. Der Eintritt eines Alkyls in einen der beiden Benzolkerne des *Stilbens* übt auf die spezifischen Exaltationen des Stammkörpers kaum einen Einfluß aus (Nr. 2), während diese ungefähr auf die Hälfte sinken, wenn das Alkyl die aktive Konjugation der Verbindung stört (Nr. 3). Dagegen ist es beim *Phenanthren* gleichgültig, ob der Eintritt von Alkylen in einen der äußeren oder in den inneren Ring erfolgt (Nr. 6 u. 5): in beiden Fällen ist die Wirkung ungefähr gleich Null. Daraus darf man schließen, daß die 3 Ringe im Phenanthrenmolekül gleichwertig sind, jedoch folgt daraus nicht, daß jeder dieser 3 Ringe ein Benzolkern ist, wie es nach dem gebräuchlichen Formelschema Ia (S. 184) scheinen könnte. Schon die sehr hohen Exaltationen der Phenanthrenverbindungen widersprechen dieser Annahme; nicht weniger aber auch das optische Verhalten ihrer *Halogenderivate.* Als ein typischer Unterschied zwischen echten Benzolkörpern und Verbindungen von der Art des Naphthalins, Anthracens usw. war seinerzeit erkannt worden, daß Halogene das spektrochemische Verhalten der ersteren nur wenig beeinflussen, dagegen das Brechungsvermögen der letzteren auffallend stark herabsetzen. Diese Erscheinung kehrt, wie man sieht (Nr. 7—9), bei den Phenanthrenderivaten wieder; daß dabei das Zerstreuungsvermögen fast unverändert bleibt, entspricht gleichfalls den bei den anderen polycyclischen Substanzen gemachten Beobachtungen.

Es wäre erwünscht gewesen, auch Phenanthrene, die in einem der äußeren Ringe halogeniert sind, untersuchen zu können, doch kann man schon auf Grund des jetzt vorliegenden Materials bei dem Parallelismus, der zwischen Naphthalin-, Anthracen- und Phenanthren-derivaten in optischer Hinsicht herrscht, mit Bestimmtheit erklären, daß das Molekül des Phenanthrens sich nicht aus einzelnen Benzolkernen zusammensetzt, sondern ein zusammenhängendes, einheitliches Gebilde sui generis ist, was man zweckmäßig durch das Symbol Ib zum Ausdruck bringen kann.[1]) Den früheren Ausführungen haben wir daher nichts mehr hinzuzufügen.

[1]) Daß die Formeln Ia und Ib bei Annahme von Oscillationen der Doppelbindungen praktisch identisch sind, braucht kaum besonders gesagt zu werden.

Digitized by Google

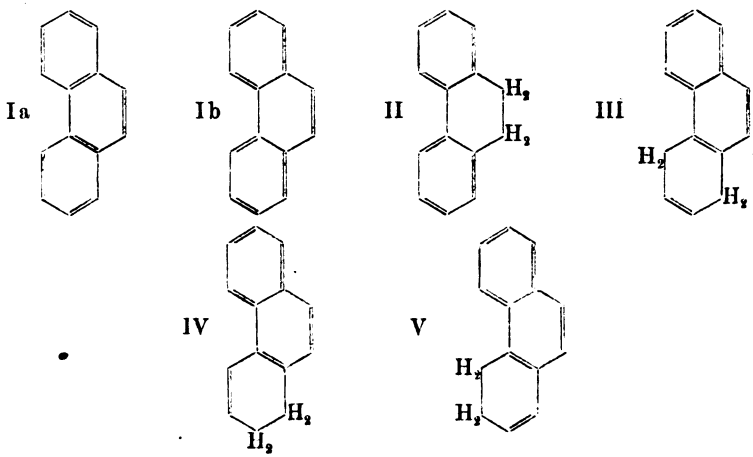
II. *Hydrierte Phenanthrene.*

Die Beschäftigung mit der Phenanthren-Gruppe gab uns Anlaß, auch das leicht zugängliche *Dihydro-phenanthren* und das *α-Tetrahydroderivat* optisch zu untersuchen.

Aus zwei untereinander gut übereinstimmenden Beobachtungsreihen an Lösungen des bei 95° schmelzenden *Dihydrophenanthrens* in Chinolin berechneten sich folgende Mittelwerte für die spezifischen Exaltationen dieses Körpers:

$$E\Sigma_\alpha = +2{,}07, \quad E\Sigma_D = +2{,}25, \quad E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +101 \text{ Proc.}$$

Diese Zahlen lassen sich schwer mit der üblichen Formel (II) des Dihydro-phenanthrens in Einklang bringen, denn sie erscheinen viel zu hoch, da für das *Diphenyl*[1]) $E\Sigma_{Refr.} = +1{,}0$



und $E\Sigma_{Disp.} = +45$ Proc. gefunden wurde. Allerdings besitzt auch das *Fluoren*[2]) auffallend hohe Exaltationen — $E\Sigma_{Refr.} = +1{,}7$ und $E\Sigma_{Disp.} = +65$ Proc. —, und man kann es nicht für völlig unmöglich erklären, daß etwa — aus vorläufig unbekannten Gründen — die Erweiterung des Fünfrings im Fluoren zum Sechsring eine weitere Steigerung der Exaltationen bewirke. Aber nach dem augenblicklichen Stand unserer spektrochemischen Kenntnisse ist dies doch sehr unwahrscheinlich. Viel näher liegt der Schluß, daß jener Verbindung eine andere Struktur zukommt.

---

[1]) A. 422, 226 (1921). [2]) A. 430, 263 (1923).

Digitized by Google

Nun hat vor kurzem Schroeter[1]) aus anderen Gründen die Formel des Dihydro-phenanthrens gleichfalls angezweifelt und für den Körper die Symbole III—V in Betracht gezogen, nach denen er ein echtes Naphthalinderivat sein würde. Die erste von diesen Formeln (III) ist aus optischen Gründen zu verwerfen, denn die Exaltationen des Dihydro-phenanthrens sind höher als die des Naphthalins ($E\Sigma_{Refr.} = +1{,}9$ und $E\Sigma_{Disp.} = +60$ Proc.), wofür jene Formel mit ihrer isolierten Doppelbindung keine Erklärung bietet. Die beiden anderen (IV und V) passen dagegen vortrefflich zum spektrochemischen Befund. Denn in beiden bildet die sechste Doppelbindung eine aktive Konjugation mit dem Naphthalinsystem; ein so gebautes Dihydro-phenanthren sollte also ähnliche Exaltationen wie der α- oder β-Naphthalin-aldehyd aufweisen. Dies ist in der Tat der Fall, denn für diese beiden Verbindungen ist $E\Sigma_D^{20} = +2{,}3$ bzw. $+2{,}6$ und $E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +103$ Proc. bzw. $+111$ Proc[2].) Das optische Verhalten des Dihydro-phenanthrens spricht somit dafür, daß es nach Formel IV oder V gebaut ist; wir sind gespannt, ob die von Schroeter begonnene Untersuchung dies bestätigen wird.

Die Angaben über die physikalischen Konstanten des *α-Tetrahydro-phenanthrens* gehen z. T. weit auseinander. Der *Siedepunkt* unter gewöhnlichem Druck wurde von Pellini[3]) bei 302—302,5°, von J. Schmidt und Mezger[4]) bei 307° gefunden. Stärker schwanken die Angaben über die *Dichte*: aus Pellinis Beobachtungen: $d_4^{2,3} = 1{,}02934$ und $d_4^{6,3} = 1{,}02887$ ergibt sich d_4^{20} zu 1,022 und 1,026, während nach Schmidt und Mezger $d_4^{20} = 1{,}080$ ist. Etwas besser stimmen die Beobachtungen über das *Brechungsvermögen* überein, denn aus Pellinis Daten berechnet sich $n_D^{20} = 1{,}5777$, was nicht allzu weit von dem Schmidt-Mezgerschen Wert 1,5820 abweicht.

Aus den von Schmidt und Mezger gefundenen Konstanten ergibt sich $M_D = 56.27$, während der theoretische Wert für $C_{14}H_{14}$ 57,92 ist. Daraus geht ohne weiteres hervor, daß mindestens einer der beiden von jenen Autoren gefundenen Werte nicht richtig sein kann.[5]) Pellini fand zwar für die Mol-Refraktion und -Dispersion des Körpers Werte, die höher

---

[1]) B. **57**, 2025 (1924).
[2]) A. **430**, 232 f. (1923).
[3]) G. **31**, I, 7 (1901).
[4]) B. **40**, 4246 (1907).
[5]) Für das *β-Tetrahydro-phenanthren* berechnet sich aus den Beobachtungen von Schmidt und Mezger der ebenso unmögliche Wert $M_D = 56{,}20$.

Digitized by Google

als die theoretischen sind, doch sind die Überschüsse verhältnismäßig niedrig, denn wenn man seine Beobachtungen mit den neuen Atomrefraktionen berechnet, so ergeben sich aus seinen beiden Bestimmungsreihen im Mittel folgende spezifische Exaltationen:

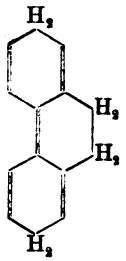
$$E\,\Sigma_\alpha = +\,0{,}52, \quad E\,\Sigma_D = +\,0{,}54, \quad E\,(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +\,21 \text{ Proc.}$$

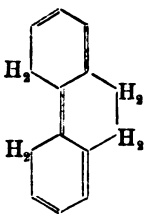
Da die besprochenen Beobachtungen den Verdacht nahe legten, daß die nur durch fraktionierte Destillation gereinigten Präparate der verschiedenen Forscher nicht einheitlich gewesen waren, wurde von Herrn Dr. Ottens eine Probe Tetrahydro-phenanthren, die nach der Bambergerschen Methode[1]) gewonnen war, in ihr *Pikrat*[2]) verwandelt und aus dieser Verbindung der Kohlenwasserstoff wieder abgeschieden. Dieses Präparat siedete unter 10 mm Druck bei 165—167° — Pellini gibt abweichend davon Siedepunkt$_{18}$ = 147° an —, unter Atmosphärendruck bei 307° und erstarrte zu einer strahlig krystallinischen Masse vom Schmelzp. 14°. Ob der Schmelzpunkt sich durch Umkrystallisieren noch erhöhen läßt, wurde nicht geprüft. Auch Schroeter (a. a. O., S. 2027) stellte bereits fest, daß das α-Tetrahydrophenanthren eine „feste wohlkrystallisierende Substanz" ist.

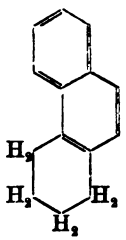
Die *Dichte* dieses Präparates bei 20° war 1,075, was leidlich zu der Beobachtung von Schmidt und Mezger stimmt, sein *Brechungsvermögen*: n_{He}^{20} = 1,628 war aber weit höher als das der früher untersuchten Präparate. Entsprechend sind auch die spezifischen Exaltationen unseres Präparates von wesentlich anderer Größenordnung, nämlich:

$$E\,\Sigma_\alpha = +\,1{,}18, \quad E\,\Sigma_D = +\,1{,}28, \quad E\,(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +\,58 \text{ Proc.}$$

Für das α- und β-Tetrahydro-phenanthren hat Schmidt die Symbole VI und VII vorgeschlagen, die er jedoch selber nur als wahrscheinlich bezeichnet, nicht als bewiesen ansieht. Schroeter gibt dagegen der α-Verbindung die Formel VIII.

VI 

VII 

VIII 

Von Substanzen, deren Struktur den ersten beiden Formeln entspricht, sollte man nach allen Analogien weit höhere Ex-

[1]) B. 20, 3075 (1887).

[2]) Das Pikrat zeigte zuerst den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt 105—106°; durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol konnte er jedoch auf 110—111° erhöht werden. Schroeter gibt 106—108° an.

Digitized by Google

altationen sowohl des Brechungs- wie des Zerstreuungsvermögens erwarten, als die Verbindung tatsächlich besitzt. Sie können daher vom spektrochemischen Standpunkt aus als ausgeschlossen betrachtet werden. Nach Formel VIII wäre das Tetrahydroderivat ein cyclisch dialkyliertes Naphthalin. Nun wurden für die drei bisher untersuchten Dialkyl-naphthaline im Mittel folgende spezifische Exaltationen gefunden[1]):

$$E\Sigma_\alpha = +1{,}45, \quad E\Sigma_D = +1{,}54, \quad E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +61 \text{ Proc.}$$

Die $E\Sigma$-Werte des α-Tetrahydro-phenanthrens bleiben hinter diesen Zahlen nur wenig — in der Dispersion praktisch überhaupt nicht — zurück, und es ist sehr wohl möglich, daß diese kleine Abweichung durch die Ringform der Seitenketten bedingt ist. Jedenfalls läßt sich das spektrochemische Verhalten der Verbindung zwanglos mit Formel VIII vereinen. Gestützt wird diese Formel ferner dadurch, daß, wie oben gezeigt, das bekannte Dihydro-phenanthren vermutlich dem Schema IV oder V entspricht, denn aus einer Substanz von derartiger Struktur wird bei weiterer Hydrierung mit großer Wahrscheinlichkeit ein nach Schema VIII gebautes Tetrahydroderivat entstehen. Auch hier wird man von den weiteren Forschungen Schroeters völlige Klärung erwarten dürfen.

III. *Pyren und Fluoranthen.*

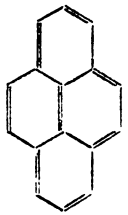
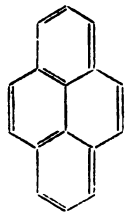
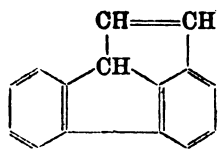
Es wurde bereits in der früheren Arbeit hervorgehoben, daß die spektrochemische Untersuchung des *Pyrens* für die Frage nach der Struktur der mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe von besonderer Bedeutung sein würde. Denn für diese Verbindung läßt sich bekanntlich keine Formel konstruieren, die aus lauter miteinander verschweißten „echten Benzolkernen" besteht; je nachdem das optische Verhalten dieses Körpers mit dem des Anthracens und ähnlicher Kohlenwasserstoffe übereinstimmt oder davon abweicht, wird man demnach einen entsprechenden Schluß auf den Bau dieser Substanzen ziehen können.[2])

Der von Goldschmiedt[3]) vorgeschlagenen Formel IX hat Weizenböck[4]) das Symbol X an die Seite gestellt:

---

[1]) A. **430**, 231 (1923).
[2]) A. **351**, 218 (1907). [3]) M. **34**, 195 (1913).

Digitized by Google

IX  X  XI 

Weizenböck erblickt in einer nach IX gebauten Verbindung ein Naphthalinderivat, während er die Substanz X als Abkömmling des Diphenyls betrachtet. Indessen läßt sie sich auch vom Naphthalin ableiten, doch ist dies für die spektrochemische Bewertung der Formeln gleichgültig, da eine sichere Voraussage der Zahlenwerte für die optischen Daten bei so komplizierten Verbindungen weder auf der einen noch der anderen Grundlage möglich ist.

Zwei befriedigend übereinstimmende Beobachtungsreihen an Lösungen von *Pyren*[1]) in Chinolin lieferten folgende Mittelwerte:

$$E\,\Sigma_\alpha = +\,8{,}80, \qquad E\,\Sigma_D = +\,4{,}10, \qquad E\,(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +\,172\,\text{Proc.}$$

Das sind fast dieselben Werte, wie sie für *Anthracen* gefunden wurden, für das $E\,\Sigma_{Refr.} = +\,4{,}0$ und $E\,\Sigma_{Disp.} = +\,170$ Proc. sind.

Ob die Exaltationen des Pyrens mehr für die Goldschmiedtsche oder die Weizenböcksche Formel sprechen, läßt sich nicht sagen; wesentlich ist nur, daß sie in der Größenordnung mit denen des *Anthracens* übereinstimmen, die Moleküle beider Kohlenwasserstoffe also ein System von einfachen und doppelten Bindungen enthalten, das ein in sich geschlossenes Ganzes darstellt.

Vergleicht man die Reihe

	$E\,\Sigma_{Refr.}$	$E\,\Sigma_{Disp.}$
Naphthalin	+ 1,9	+ 60 Proc.
Phenanthren	+ 2,6	+ 90 „
Anthracen	+ 4,0	+ 170 „
Pyren	+ 4,1	+ 173 „

so sieht man, daß zwar im allgemeinen die Exaltationen mit der Zahl der Ringe wachsen, daneben aber auch die Art der Verkettung von Einfluß ist. Auch ersieht man aus den oben wiedergegebenen Formelbildern leicht, daß in den Molekülen

[1]) Für freundliche Überlassung reiner Präparate von Pyren und Fluoranthen sagen wir Herrn Direktor Dr. Weißgerber besten Dank.

Digitized by Google

des Phenanthrens und Pyrens eine verhältnismäßig stärkere Neutralisation der Doppelbindungen untereinander möglich sein wird als im Anthracen, und demzufolge die Überschüsse im Brechungs- und Zerstreuungs-vermögen nicht die Höhe erreichen, die man nach der Zahl der Ringe vielleicht erwarten könnte.

Für das *Fluoranthen* genüge ein Vergleich mit dem Fluoren:

	$E\Sigma_{Refr.}$	$E\Sigma_{Disp.}$
Fluoren	+ 1,7	+ 65 Proc.
Fluoranthen	+ 3,8	+ 158 „

Ein Blick auf die Formel des Fluoranthens XI reicht aus, um erkennen zu lassen, daß in diesem unsymmetrischen Gebilde ein innerer Ausgleich der freien Valenz nur in unvollkommenem Maße möglich sein wird, und dem entspricht die starke Steigerung der Exaltationen des Fluorens durch den Zutritt der neuen Doppelbindung. Auch ein Vergleich mit dem symmetrischer gebauten *Phenanthren* ist in dieser Beziehung lehrreich.

Unsere Bemühungen, diese Untersuchung auf weitere hochmolekulare Kohlenwasserstoffe, wie *Naphthacen*, *Naphthanthracen*, und *Chrysen*, auszudehnen, scheiterten daran, daß diese Körper zu hoch schmelzen und in Chinolin zu wenig löslich sind. Wir bedauern dies nicht sonderlich, denn nachdem die spektrochemische Prüfung des *Pyrens* gelungen ist, liegt kein zwingender Anlaß vor, die Forschung auf diesem Gebiet noch weiter zu treiben. Eine Entscheidung zwischen den einzelnen für diese polycyclischen Verbindungen möglichen Strukturformeln vermag, wie das Beispiel des Pyrens lehrt, die Spektrochemie nicht zu bringen; dies muß vielmehr der reinen Chemie überlassen bleiben. Aber der Nachweis, daß alle diese aromatischen Kohlenwasserstoffe nicht Kombinationen von einer größeren oder geringeren Zahl von Benzolkernen, sondern einheitliche Gebilde eigner Art darstellen, ist u. E nunmehr mit der zurzeit möglichen Sicherheit erbracht, und damit können diese Untersuchungen in der Hauptsache als abgeschlossen betrachtet werden. Anders steht es mit den *Hydrierungsprodukten* der aromatischen Kohlenwasserstoffe; hier dürfte die Spektrochemie auch in Zukunft zur Mitarbeit berufen sein.

Digitized by Google

Nr.	Name	% Gehalt	Formel	Mol.-Gew.	Beobachtungs-t	d_4^t	n_α^t
							1. *Stilben- und Phenan-*
1	Stilben[2])	9,709	$C_{14}H_{12}$ | 7	180,10	21,7°	1,0883	1,62179
		9,673			19,9°	1,0888	1,62213
	Chinolin	100			20,5°	1,0943	1,61707
2	α-Methyl-stilben[6])	100	$C_{15}H_{14}$ | 7	194,11	99,9°	*0,9565*	*1,58358*
3	Reten I[7])	10,550	$C_{18}H_{18}$ | 7	234,14	17,5°	1,0908	1,62132
	Chinolin	100			17,9°	1,0949	1,61785
	Reten II	11,718			25,6°	1,0841	1,61783
	Chinolin	100			25,6°	1,0886	1,61416
4	9-Chlor-phenanthren[8]) . .	100	$C_{14}H_9Cl$ | 7	212,53	100,5°	*1,2167*[9])	*1,66300*
		10,714			25,7°	1,1019	1,61943
		9,986			25,7°	1,1032	1,62077
	Chinolin	100			25,6°	1,0888	1,61452
5	9,10-Dichlor-phenanthren[10])	5,981	$C_{14}H_8Cl_2$ | 7	246,98	25,5°	1,1023	1,61854
		6,644			25,6°	1,1032	1,61854
	Chinolin	100			25,4°	1,0875	1,61407
6	10-Brom-phenanthren[11]) . .	100	$C_{14}H_9Br$ | 7	256,99	100,7°	*1,4093*	*1,67991*
							2. *Hydrierte*
1	Dihydro-phenanthren[12]) . .	9,319	$C_{14}H_{12}$ | 6	180,10	24,5°	1,0940	1,62093
		9,911			24,5°	1,0942	1,62128
	Chinolin	100			24,6°	1,0906	1,61460
2	α-Tetrahydro-phenanthren[13])	100	$C_{14}H_{14}$ | 5	182,11	24,0°	1,0707	1,61880
							3. *Pyren und*
1	Pyren I[14])	9,789	$C_{16}H_{10}$ | 8	202,08	18,8°	1,1012	1,62995
	Chinolin	100			18,6°	1,0942	1,61778
	Pyren II	13,783			17,0°	1,1052	1,63558
	Chinolin	100			17,1°	1,0949	1,61848
2	Fluoranthen I[15])	9,974	$C_{15}H_{10}$ | 7	190,08	18,7°	1,0996	1,62768
	Chinolin	100			18,6°	1,0942	1,61778
	Fluoranthen II	14,023			15,2°	1,1045	1,63314
	Chinolin	100			15,8°	1,0969	1,61909

[1]) Werte, die bei höheren Temperaturen erhalten wurden, sind durch *kursiven* Druck gekennzeichnet.

[2]) Ein Sammlungspräparat wurde destilliert und mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 124°.

[3]) $n_\gamma^t = 1{,}67792$; $M_\gamma - M_\alpha$ ber. 2,54, gef. 7,01; $E(M_\gamma - M_\alpha) = +4{,}47$.

[4]) $n_\gamma^t = 1{,}67807$; $M_\gamma - M_\alpha$ gef. 6,83; $E(M_\gamma - M_\alpha) = +4{,}29$.

[5]) $n_\gamma^t = 1{,}66902$.

[6]) Aus Methyl-phenyl-benzyl-carbinol [Hell, B. 37, 457 (1904)] durch Destillation über entwässertem Natriumsulfat. Siedep.$_{18}$ 165°; Schmelzpunkt 82—83°.

[7]) Sammlungspräparat, aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 98,5°.

Digitized by Google

material.[1])

n^t_{He}	n^t_β	M_a Ber.	M_a Gef.	M_D Ber.	M_D Gef.	$M_\beta - M_a$ Ber.	$M_\beta - M_a$ Gef.	EM_a	EM_D	$E(M_\beta - M_a)$	Nr.
thren-Derivate.											
1,63108	1,65474	58,69	64,51	59,18	65,63	1,59	3,86	+ 5,82	+ 6,45	+ 2.27[3])	1
1,63134	1,65506		64,53		65,57		3,82	+ 5,84	+ 6,39	+ 2,23[4])	
1,62577	1,64803[5])										
1,59180	*1,61469*	63,29	*67,24*	63,80	*68,01*	1,66	2,89	+ *3,95*	+ *4,21*	+ *1,23*	2
1,63009	1,65286	74,90	80,78	75,45	81,69	1,82	3,58	+ 5,88	+ 6,24	+ 1,76	3
1,62655	1,64878										
1,62662	1,64921		80,73		81,72		3,54	+ 5,83	+ 6,27	+ 1,72	
1,62280	1,64491										
1,67393	*1,70285*	61,35	*64,72*	61,85	*65,55*	1,62	*3,01*	+ *3,37*	+ *3,70*	+ *1,39*	4
1,62821	1,65096		64,57		65,35		2,93	+ 3,22	+ 3,50	+ 1,31	
1,62963	1,65244		64,67		65,50		3,00	+ 3,32	+ 3,65	+ 1,38	
1,62315	1,64527										
1,62733	1,64983	66,19	68,98	66,72	69,92	1,71	3,21	+ 2,79	+ 3,20	+ 1,50	5
1,62733	1,64983		69,03		69,94		3,14	+ 2,84	+ 3,22	+ 1,43	
1,62271	1,64483										
1,69129	*1,72120*	64,10	*68,91*	64,62	*69,80*	1,72	*3,20*	+ *4,81*	+ *5,18*	+ *1,48*	
Phenanthrene.											
1,62979	1,65269	57,00	60,75	57,45	61,52	1,45	2,90	+ 3,75	+ 4,07	+ 1,45	1
1,63015	1,65312		60,71		61,49		2,92	+ 3,71	+ 4,04	+ 1,47	
1,62323	1,64535										
1,62660	1,64684	57,50	59,65	57,92	60,25	1,36	2,15	+ 2,15	+ 2,33	+ 0,79	2
Fluoranthen.											
1,63927	1,66395	63,02	70,81	63,55	71,96	1,73	4,69	+ 7,79	+ 8,41	+ 2,96	1
1,62647	1,64869										
1,64528	1,67100		70,57		71,72		4,73	+ 7,55	+ 8,17	+ 3,00	
1,62726	1,64947										
1,63693	1,66107	58,92	65,63	59,40	66,68	1,57	4,02	+ 6,71	+ 7,28	+ 2,45	2
1,62647	1,64869										
1,64269	1,66772		65,61		66,68		4,07	+ 6,69	+ 7,28	+ 2,50	
1,62778	1,64997										

[8]) Aus 9,10-Phenanthren-dichlorid durch Erhitzen, nach Sandqvist und Hagelin, B. 51, 1520 (1918). Schmelzp. 53°.

[9]) Sandqvist und Hagelin erhielten fast den gleichen Wert (1,2163) bei 75°, fanden also die Dichte wesentlich niedriger.

[10]) Nach Sandqvist und Hagelin, a. a. O., S. 1521. Schmelzp. 161°.

[11]) Aus Phenanthren-dibromid durch Erhitzen, nach Austin, Soc. 93, 1763 (1908). Schmelzp. 63°.

[12]) Durch Reduktion von Phenanthren mit Natrium und Amylalkohol. Schmelzp. 96°.

[13]) Durch Reduktion von Phenanthren mit Natrium und Amylalkohol. Schmelzp. 14°.

[14]) Präparat aus Duisburg-Meiderich. Schmelzp. 149°

[15]) Präparat aus Duisburg-Meiderich. Schmelzp. 110°.

Digitized by Google

Studien über Arylazide;

(Fünfte Mitteilung[1])

von *Eug. Bamberger.*

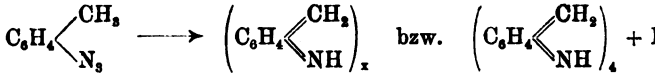
[Aus dem analyt.-chem. Labor. des eidgenöss. Polytechnikums in Zürich.]

[Eingelaufen am 9. März 1925.]

---

p-Tolylazid.

p-Tolylazid und konz. H_2SO_4 [2]),



2 Portionen von je 15 g Azid werden aus einem feinspitzigen Trichter in 150 g konz. H_2SO_4 von $-20°$ unter Rühren in 3 Stunden eingetröpfelt. Nach 15 Stunden (0°) wird der grünlichbraune, schaumige Sirup auf Eis

---

[1]) I bis IV Helv. VI, 935 und 942 (1923); VII, 112 und 123 (1924); dort, A. 441, 297—318 (1925) und in der vorliegenden Mitteilung sind die (früher, A. 421, 248, 297, in Aussicht gestellten) experimentellen Belege zu der Abhandlung, diese A. 421, 233—321 (1921) zu finden. Von der Mitteilung der noch fehlenden, auf Ar·NH(OH) bezüglichen Belege sehe ich der Raumersparnis wegen ab und verweise auf die im hiesigen Institut ausgeführten und der philosophischen Fakultät der Universität Zürich eingereichten Dissertationen von F. Brady 1900, L. Blangey 1903, J. de Werra 1903, M. Baum 1899, A. Hartmann 1905. Es handelt sich um folgende Versuche dieser A. 424, (1921): 1) 251 sub III, 1'. Parallele zu III, 1'a S. 251. 2) 254 sub VI, 1. Parallele zum Versuch von Friedländer-Zeitlin B. 27, 192 (1894). 3) 253 sub V, 1. Parallele zu V, 1a. S. 254. Ausgeführt zur Ermittlung der Struktur des Toluhydrochinonmethyläthers B. 40, 1902 (1907) und A. 390, 173, 174 (1906), wozu die Synthese des Methylanisidins $C_6H_3 \cdot \overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{2}{N}H_2 \cdot \overset{5}{O}CH_3$ nötig war. 4) 256 sub VIII, 1. Parallele zu VIII, 1a, S. 256. 5) 256 sub VIII, 1'. Parallele zu VIII, 1'a, S. 257. 6) 258 sub X, 1. Parallele zu X, 1a, S. 259. 7) 260 sub X, 1'. Parallele zu X, 1'a, S. 260. 8) 268 sub XVIII, 1' und XVIII, 1. Parallele zu XVIII, 1'a und XVIII, 1a, S. 269 und 268. Analogon des Versuchs über $C_6H_3 \cdot \overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{3}{C}H_3 \cdot \overset{4}{N}H(OH)$ B. 40, 1906 und 1918 (1907). Zweck: Nachweis der Entstehung von Chinoläthern. Theoretisches a. a. O. 1906—1910; 1893—1897. A. 424, 239 bis 242 sub IV und 238, 239 sub III.

[2]) Versuch von 1897. Experimenteller Beleg zu A. 424, 266, 267. Tabelle B sub XV, 1a und XVI, 1a. Parallele zu XV, 1 und XVI, 1, S. 266, 267. Theoretisches: Tabelle A, sub 5, dort, S. 242, auch Literatur angegeben.

Digitized by Google

gegossen und der braune Niederschlag durch Verdünnen mit Wasser und allmähliches Anwärmen in (fast klare) Lösung gebracht. Natronlauge fällt eine amorphe Base (auf Ton getrocknet 24 g), die wiederholt mit je 50 g kaltem $CHCl_3$ auszuziehen ist (Rückstand B). Das eingeengte und von viel Harz filtrierte Extrakt gibt bei stufenweiser Fällung mit Äther ein hellgraues, schwach rötliches Pulver, das durch öfteres Lösen in $CHCl_3$ und Fällen mit Äther möglichst von B und Harzen befreit wird. Es löst sich leicht in Mineralsäuren, sintert bei etwa 135° etwas zusammen und schmilzt allmählich (bis gegen 180°) zu einer schaumigen Masse. Bei diesen Eigenschaften lege ich auf die Analyse nicht viel Wert[1]); sie ergibt die Formel des (polymeren) *Benzylenimids* $C_6H_4(:CH_2)(:NH)$:

C_7H_7N	Ber. C 80,00	H 6,66	N 13,33
	Gef. „ 79,73	„ 6,51	„ 13,12—12,99.

Nitrit erzeugt in der sauren Lösung braune Flocken, deren Filtrat mit α-Naphtholat rot „kuppelt". Wenn man die $CHCl_3$-Lösung in Äther eintröpfelt, ist die Harzbildung geringer; die (auch dann amorphe) Base sinterte bei 170—180°, war aber bei 270° noch nicht dünnflüssig, sondern in eine durchsichtige, an der Wand herabfließende Schmelze verwandelt; die Farbe war nicht rötlich, sondern aschgrau. Die Identität mit dem „$CHCl_3$-löslichen" Benzylenimid von E. Thiele und Weil ist möglich, aber nicht sicher.[2])

B wird in verdünnter H_2SO_4 aufgenommen und die von viel Unlöslichem befreite Lösung mit Lauge gefällt, öfter mit $CHCl_3$ ausgezogen (das Extrakt kommt zu obiger Base), nochmals in Säure gelöst und mit NH_3 gefällt. Amorphes, braunes, ganz in Säuren und fast nicht in $CHCl_3$ lösliches, aschefreies Pulver, das bei 140° etwas sintert, bei 240° noch nicht geschmolzen ist. Nitrit fällt aus der salzsauren Lösung einen grünlichgrauen Niederschlag, dessen Filtrat mit α-Naphtholat rot „kuppelt".

$(C_7H_7N)_4, H_2O$	Ber. C 76,71	H 6,85	N 12,81
	Gef. „ 77,11	„ 6,60	„ 12,18.

Ob dies „*Benzylen-imid-Hydrat*" mit dem von E. Thiele und Weil identisch ist, ist nicht sicher. Neben den „Benzylenimiden" scheint sich spurenweise *p-Toluidin* (Reaktionen) zu bilden.

Auch aus p-Tolylhydroxylamin und konz. H_2SO_4 entstehen teils in $CHCl_3$ leicht, teils darin fast gar nicht lösliche Anhydride des p-Aminobenzylalkohols.[3])

In welchen Beziehungen diese zu den unsrigen stehen, ist bei der physikalischen Beschaffenheit der Präparate schwer zu sagen. Es ist ziemlich wahrscheinlich, daß einzelne der aus $C_6H_4.CH_3.NH(OH)$ und aus $C_6H_4.CH_2.N_3$ erhaltenen Verbindungen identisch sind trotz gewisser, vielleicht auf ungenügende Reinheit zurückführbarer Eigenschaftsunterschiede.

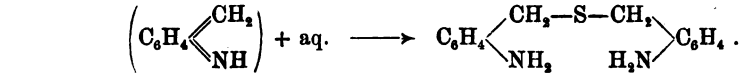
---

[1]) Das gilt auch für B. Vgl. auch Helv. VI, 939, 945 (1923); VII, 117, 119 (1924), wo ähnliche Basen (aus Arylaziden + H_2SO_4) erwähnt sind.

[2]) A. **390**, 184 und dortige Zitate (1912). [3]) Ebenda 182.

Digitized by Google

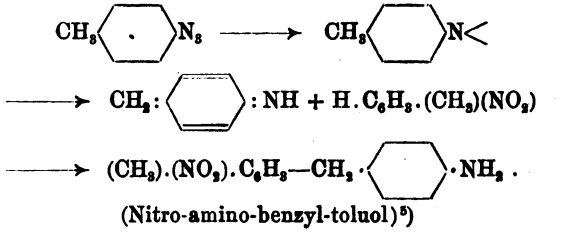
Umwandlung des „Benzylenimid-Hydrats" in Di-p-diamino-benzylsulfid.



p-Aminobenzylalkohol $H_2N.C_6H_4.CH_2(OH)$ und verschiedene seiner Anhydride werden durch H_2S in das wohl krystallisierte Diaminobenzylsulfid[1]) übergeführt. Zum Beweis der Zugehörigkeit unseres Hydrats zur Klasse der „Anhydro-p-aminobenzylalkohole" wurde es (diesmal dargestellt durch Eintragen von 18 g Tolylazid + 250 g Seesand in 200 ccm konz. H_2SO_4 von -5^0) in HCl-Lösung (60 g Säure von 25 Proc. + 250 g H_2O) stundenlang auf kochendem Wasserbad mit H_2S behandelt. Aus der Lösung (Tierkohle) schied Lauge eine Base ab, die — über das in rauchender HCl schwer lösliche Chlorid gereinigt — aus Ligroin in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 105^0[2]) krystallisierte und sich bei direktem Vergleich mit einem aus Kalles „Anhydro-p-amino-benzylalkohol dargestellten Präparat identisch erwies — auch darin, daß der Schmelzpunkt nach 6 Wochen auf 95^0 sank und nach einmaligem Umlösen aus kochendem Ligroin wieder auf 105^0 stieg.[3])

$C_{14}H_{16}NS$ Ber. N 11,43 Gef. N 11,78.

p-Tolylazid und konz. H_2SO_4 bei Gegenwart von p-Nitrotoluol.[4])



(Nitro-amino-benzyl-toluol)[5])

---

[1]) Kalle, D. R. P. N. 83544, Klasse 12.

[2]) Alle Schmelzpunkte der vorliegenden Mitteilung sind — wenn nichts besonderes bemerkt ist — auf Konstanz geprüft.

[3]) Vielleicht beruht darauf der Widerspruch in den Angaben von O. u. G. Fischer, B. 24, 724 (1891); 28, 879 (1895) und J. Thiele u. O. Dimroth: „95^0" bzw. „105^0".

[4]) Bearbeitet 1896 mit Privatassistent Dr. A. Meyenberg; siehe auch Diss. von O. Horber. Zürich 1906.

[5]) Theoretisches B. 34, 65 (1901) und oben S. 192 Note 2.

Digitized by Google

Man ließ 4 g Azid in 4 g Nitrotoluol, gelöst in 30 g konz. H_2SO_4, unter Rühren in 1 Stunde eintropfen; Temperatur (Kältegemisch) stets unter 0°. Nach 15 Stunden wird durch 100 ccm Eiswasser ein gelber Niederschlag zur Abscheidung gebracht, dem Nitrotoluol (2,08 g, inkl. des im Filtrat bleibenden Teils) mit Äther entzogen wird. Dieses *Sulfat des Nitro-amino-benzyltoluols* (2,91 g, zu denen beim Stehen der Mutterlauge noch 0,15 g hinzukommen) liefert mit Soda die Base (2,15 g; Schmelzpunkt 117°), die nach der Krystallisation aus Alkohol bei 119 bis 120° schmilzt, wie ein Vergleichspräparat von Gattermann und Koppert.[1])

$C_{14}H_{14}O_2N_2$	Ber. C 69,42	H 5,90	N 11,57
	Gef. „ 69,57	„ 6,01	„ 11,68.

Das Filtrat scheidet beim Alkalisieren 2,47 g einer amorphen, bräunlich gelben Base ab, die wohl ohne Beteiligung des Nitrotoluols entsteht und obigem „Benzylenimid" ähnlich ist. Bis auf einen winzigen Rest in $CHCl_3$ löslich und durch Äther wieder fällbar.

Über Phenylazid $C_6H_5N_3$.[2])

Die Einwirkung von H_2SO_4 [3])

wurde trotz der Untersuchung von Griess[4]) nochmals studiert zur Prüfung, ob nicht neben dem von ihm aufgefundenen p-Aminophenol auch die Sulfosäure entsteht, die ja auch aus Phenylhydroxylamin und H_2SO_4 accessorisch erzeugt wird.[5]) Bei Anwendung ziemlich konz. Säure (1:1 Vol.) wurde sie nicht von Frl. Baum gefunden, wohl aber bei Anwendung verdünnter dann sogar ziemlich erheblicher Menge.

200 g Säure (aus 1 Vol. H_2O + 3 Vol. konz. H_2SO_4) und 10 g Azid ergaben nach 24stündigem Kochen 5 g eines Niederschlags, der — mit dem bei Extraktion des Filtrats mit Äther ausfallendem (1 g) vereinigt — fast reine, aus heißer Natriumacetatlösung in glänzenden weißen Nadeln krystallisierende

[1]) B. **26**, 1852, 2810 (1893).

[2]) Vgl. Ar.NH(OH) und $Ar.N_3$ — eine Parallele. A. **424**, 233 ff., besonders 283—287; dort auch Theoretisches (1921).

[3]) Exp. Beleg zu A. **424**, 249, 250; s. auch 235, 236, Tab. B I, 1a. Parallele zu B I, 1 249 (1921).

[4]) B. **19**, 314 (1886).

[5]) A. **390**, 145, 147, 149, 152 (1912).

Digitized by Google

Amino-phenol-sulfosäure[1]) darstellt, die unter gleichen Bedingungen nicht[2]) aus p-Aminophenol erhalten wird. Azoxybenzol war nicht[3]) nachweisbar; dies bleibt bei 24-stündiger Einwirkung obiger kochender H_2SO_4 unverändert.

Einwirkung von H_2SO_4 auf Phenylazid bei Gegenwart von Phenol.[4]

30 g konz. Säure + 90 g H_2O + 6 g Azid (1 Mol.) + 9,3 g Phenol (2 Mol.) werden nach 2stündigem Kochen durch Abblasen von Phenol befreit und die wenig harzige, siedende Lösung (Tierkohle) filtriert. Krystallisation glitzernder, weißer Blättchen eines Sulfats (0,5 g). Die mit Natriumacetat dargestellte Base[5]) (Schmelzp. 269°) schmilzt nach dem Umlösen aus Alkohol bei 271,5° (korr.) und zeigt sich bei direktem Vergleich identisch mit *p,p'-Oxy-amino-biphenyl*

$$HO.C_6H_4—C_6H_4.NH_2.$$[6])

Aus dem Filtrat obiger 0,5 g ließ sich viel Öl isolieren. Ein aus ätherischer Lösung mit HCl-Gas fällbares harziges Chlorid ergab eine amphotere Base, die so an *p-Oxy-diphenylamin* $HO.C_6H_4—NH—C_6H_5$ erinnerte[7]), daß der Versuch mit 6,95 g Azid (1 Mol.), 21 g Phenol (4 Mol.) und H_2SO_4 (23 g konz. + 105 g H_2O) wiederholt und das direkt auskrystallisierte Sulfat diesmal vor dem Abblasen des Phenols abgesaugt wurde (über 1 g). Wenn man das mit NaCl ausgesalzene Filtrat vom Harz A filtriert und mit Soda, zuletzt mit Acetat neutralisiert, fällt ein Harz A_1 aus; aus der *anilinhaltigen* Lösung sind äußerst wenig körnige Krystalle isolierbar.

Die Lösung von A in verdünnter H_2SO_4 wird mit fester Soda annähernd, nach der Filtration ganz alkalisiert und mit H_2SO_4 schwach angesäuert. Die (nicht in jedem Fall) sich abscheidenden, farblosen, seideglänzenden Nadeln sind bald zu

---

[1]) Ebenda 145, 149, 150. Daß auch im vorliegenden Fall die p-Säure vorlag, ist nicht bewiesen.

[2]) Ebenda 148. [3]) S. darüber A. 424, 284 (1921).

[4]) Exp. Beleg zu A. 424, 250. Tab. B II, 1a. Parallele zu B II, 1 (1921).

[5]) Handelt es sich nur um diese, so empfiehlt sich der Ansatz: 12 g Azid, 38 g Phenol, 60 g konz. H_2SO_4, 180 g H_2O. Ausbeute an ziemlich reinem Sulfat 1,5 g.

[6]) A. 390, 152 (1912).

[7]) Ebenda 142 und dortige Zitate.

Digitized by Google

filtrieren, da sie sich rasch dunkel färben. Schmelzp. 56—57° (konstant?). Ihre Lösung in stark verdünnter H_2SO_4 wird auf Zusatz von Nitrit intensiv gelb und trüb, auf Zusatz von $FeCl_3$ grüngelb und entwickelt beim Erhitzen Chinongeruch. Die Identität mit *p-Oxydiphenylamin* ist auf Grund der Reaktionen ziemlich wahrscheinlich; durch Mischen mit diesem wird der Schmelzpunkt äußerst wenig erhöht. Letzterer wird zwar zu 70° angegeben, aber nach den Entdeckern[1]) durch Spuren von Fremdkörpern sehr herabgedrückt.

A_1 ergibt bei gleicher Behandlung Öle, aus denen sich dunkle, nach dem Waschen mit kaltem und öfterer Krystallisation aus siedendem Benzol (Tierkohle) in hellen, schwach rötlichen Drusen vom (konstanten?) Schmelzp. 182° erscheinende Körner absetzen. Kaum in H_2O, leicht in verdünnter HCl und NaOH löslich. Die Mischprobe zeigt, daß kein p-Aminophenol vorliegt. Nitrit färbt die saure Lösung stark gelb, ohne sie zu trüben; beim Eingießen in α-Naphtholatlösung starke „Kupplung". $FeCl_3$ erzeugt in der wäßrigen Suspension der HCl-Lösung keinen Chinongeruch. Wir konnten nicht feststellen, ob etwa ein Oxy-amino-biphenyl $\overset{2}{HO}—\overset{1}{C_6H_4}.\overset{1}{C_6H_4}—\overset{4}{NH_2}$ vorliegt.

Bei einem anderen Versuch erhielt man (aus 20 g Azid, 66 g Phenol, 66 g konz. H_2SO_4, 300 g H_2O; 12 Stunden gekocht) neben reinem *p-Aminophenol* eine amphotere Base, die nach der Krystallisation aus siedendem H_2O und Benzol weiße Nadeln vom Schmelzp. 145—149° bildet. Die Lösung in HCl entwickelt mit $FeCl_3$ keinen Chinongeruch und wird durch Nitrit goldgelb gefärbt unter Bildung eines mit α-Naphtholatlösung rot „kuppelnden" Diazoniumsalzes. Die ätzalkalische Lösung färbt sich nicht beim Schütteln mit Luft, auch nicht bei Gegenwart von α-Naphthol.

$HO—C_6H_4.C_6H_4—NH_2$	Ber. C 77,8	H 5,94
	Gef. „ 78,3	„ 6,10.

Nähere Untersuchung unterblieb wegen Materialmangel. $\overset{1}{C_6H_4}.\overset{2}{OH}.NHC_6H_5$ schmilzt niedriger, bei 68°.[2])

---

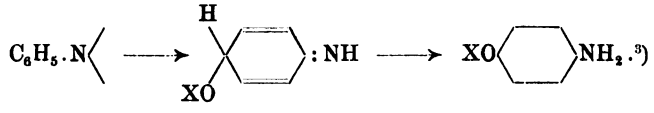
[1]) Philip und Calm. Nach ihnen liegt der Schmelzpunkt zunächst bei 56—57°, steigt aber bei der Destillation im H-Strom auf 70° (B. 16, 2799 [1883]; 17, 2431 [1884]; 22, 2909 [1889]). Als wir die Base nach ihrer Vorschrift ohne Destillation im H-Strom darstellten, schmolz sie, wie die unsrige, bei 56—57°.

[2]) Deniger, J. pr. Ch. 50, 89 (1894).

Digitized by Google

Einwirkung von äthyl- und methylalkoholischer Schwefelsäure auf Phenylazid[1]);

bearbeitet von *Fr. Brady.*[2])



15 g Azid und 105 ccm äthylalkoholischer Säure (aus absolutem Alkohol und dem halben Vol. konz. Säure) werden nach 25 stündigem Erhitzen auf kochendem Wasserbad vom Alkohol und etwas Azid befreit und systematisch mit Äther ausgezogen. Extraktrückstände A (Neutrales), B (Saures), C (Alkalisches), D (Amphoteres).

A ergibt 0,25 g rotes Öl, in dem kein Azoxybenzol nachweisbar ist[4]), B (0,16 g) riecht kresolartig und ist in Ätzlauge löslich. Aus C (9,2 g) läßt sich durch abgestufte Destillation mit Dampf eine mit diesem kaum übergehende Base (0,6 g; ganz roh) gewinnen, die nach mehrfacher Reinigung (0,1 g, nicht rein) die Reaktionen des *p-Aminodiphenylamins*[5]) zeigt. Aus dem Destillat sind durch wiederholte Fraktionierung und unter Verwertung der verschiedenen Löslichkeit der neutralen Sulfate[6]) verschiedene Basen erhältlich — aus dem flüchtigsten Teil *Anilin* (0,4 g; Schmelzp. des Acetanilids 112°), aus dem folgenden neben diesem und wenig p-Phenetidin 0,15 g *o-Phenetidin* $C_6H_4.\overset{1}{N}H_2.\overset{2}{O}C_2H_5$ (gelbbraune Fällung durch Chlorkalk; Schmelzpunkt des Acetylderivats 79°). In der letzten Dampffraktion ist das Hauptprodukt angereichert: *p-Phenetidin* (5,6 g; typische Farbreaktionen; Schmelzpunkt des Acetylderivats 134—135°).

$C_{10}H_{13}O_2N$	Ber. C 67,04	H 7,27
	Gef. „ 67,15	„ 7,56.

[1]) Theoretisches s. A. 424, 237—242 (1921). Exp. Beleg. zu Tab. B III, 1a bzw. III, 1'a, S. 251, 252. Parallele zu B III, 1 bzw. III, 1', S. 251. S. a. das folgende Kapitel von Jos. Brun.

[2]) Diss. Zürich 1900, S. 64 u. 59.

[3]) Genaueres A. 424, 237, 239 Tab. A III und IV und dortige Literaturangaben (1921). S. a. III. Mitteilung über Arylazide, Helv. S. 1, Note 1 (1924).

[4]) Vgl. S. 196, Note 3.

[5]) A. 390, 140 (1912).

[6]) Brady, Diss. S. 67 und Jan Lagutt, Diss. Zürich 1899.

Digitized by Google

Dem sehr harzigen Rückstand von D entzieht kochendes H_2O (Tierkohle) *o-Aminophenol* (nur 0,5 g rein); ob auch die Sulfosäure entsteht, wurde nicht festgestellt.

---

5 g Azid, 35 ccm holzgeistige H_2SO_4 (aus 25 g konz. H_2SO_4 + 50 ccm über $CuSO_4$ entwässertem $CH_3.OH$), 22 stündiges Kochen. Verarbeitung wie oben. Das Basenextrakt ergab als Rückstand nach der Entölung auf Ton 1,45 g (nach der Krystallisation aus H_2O reines) *p-Anisidin* $C_6H_4.\overset{1}{N}H_2.\overset{4}{O}CH_3$ vom Schmelzp. 58—58,5°. Der Toninhalt läßt sich durch abgestufte Dampfdestillation in dieses (letzte Fraktion, starr, 0,5 g) und Öle zerlegen (0,49 g), deren Reaktionen auf *Anilin* und *o-Anisidin* [wohl auch etwas p-Anisidin (?)] hindeuten. Das letzte Ätherextrakt enthält *p-Aminophenol* (rein nur 0,05 g). Auch hier wurde vergeblich nach Azoxybenzol gesucht.

Homologe des Phenylazids und äthyl- bzw. methylalkoholische Schwefelsäure.

o-Tolylazid $C_6H_4.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{N}_3$ *und alkoholische* H_2SO_4[1]; bearbeitet von *Jos. Brun.*[2])

20 g Azid, 70 g Säure[3]), Erhitzen auf schwach warmem H_2O-Bad bis zum Verschwinden des Geruchs. Nach Abdestillation des (in dem Maße, wie er verdampft, durch H_2O zu ersetzenden) Alkohols filtriert man das sich zum Schluß ausscheidende Harz (2 g) und schüttelt nach Zusatz verdünnter H_2SO_4 systematisch mit Äther aus. Extraktrückstände A, B, C. Die bei Herstellung von B und C niederfallenden harzigen Flocken werden filtriert.

B (etwa 8 g Sirup) gibt an strömenden Dampf 4,8 g Öl ab. Schmelzpunkt des Acetylderivats 113—114°.

$C_{11}H_{15}O_2N$	Ber. C 68,39	H 7,77
	Gef. „ 68,11—68,08	„ 8,01—8,06.

Ohne Zweifel liegt Städels[4]) *Methyl-phenetidin* $C_6H_3.\overset{1}{C}H_5.\overset{2}{N}H_2.\overset{5}{O}C_2H_5$ vor (rein gegen 4,8 g). Die in H_2O suspendierte Base färbt sich mit wenig verdünntem $FeCl_3$ bald stark (rotstichig) blauviolett, bei Gegenwart von überschüssiger Säure mehr rot.

C, stark verharzt, ist nach der Krystallisation aus kochendem H_2O

---

[1]) Exp. Beleg zu A. 424, 254 Tab. B V, 1a. Parallele zu B V, 1, 253 (1921).

[2]) S. die Diss. Zürich 1902.

[3]) Darunter wird hier und bei den folgenden Brunschen Versuchen eine aus 2 Vol. des betreffenden absoluten Alkohols und 1 Vol. konz. H_2SO_4 hergestellte Säure verstanden.

[4]) A. 217, 217 (1883).

Digitized by Google

(Tierkohle) reines *Aminokresol* $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}H_2.\overset{5}{O}H$[1]) vom Schmelzp. 178,5 bis 179° (rein gegen 1 g).

m-Tolylazid $C_6H_4\overset{1}{C}H_3\overset{3}{N}_3$ *und alkoholische* H_2SO_4 (*J. Brun*).[2])

10 g Azid verarbeitet wie oben. Bei Herstellung von B fällt während des Neutralisierens mit Ätzlauge ein brauner Stoff aus, der, filtriert und aus kochendem H_2O (Tierkohle) umkrystallisiert, reines *Aminokresol* $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{N}H_2.\overset{6}{O}H$[3]) vom Schmelzpunkt 174—175° darstellt (1,4 g), das auch aus C isoliert wurde (rein 1,1 g). Bei Neutralisation der ätzalkalischen Lösung mit konz. HCl und folgendem Zusatz calcinierter Soda (C) fiel eine braune, huminartige Säure (0,8 g) aus, die sich beim Ansäuern amorph wieder abschied.

A (harzig; 0,3 g) gibt bei der Dampfdestillation wenig nach Phenol und Chinon riechende Stoffe; B bei gleicher Behandlung 1,4 g fast reines *Methyl-phenetidin* $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{N}H_2.\overset{6}{O}C_2H_5$. Schmelzpunkt des Acetylderivats 109—110°.[4])

$C_{11}H_{15}O_2N$ Ber. N 7,25 Gef. N 7,3.

Die Base färbt sich mit wenig verdünntem $FeCl_3$ in einigen Sekunden violettblau (an ammoniakalische Cuprilösungen erinnernd); nach ein paar Augenblicken Umschlag in Rotviolett und Abscheidung einer Krystallhaut.

m-Tolylazid und methylalkoholische H_2SO_4 (*J. Brun*).[5])

8 g Azid, 32 g Säure, 3 stündiges allmähliches Erwärmen auf dem H_2O-Bad. Bei Herstellung von B fällt wieder eine huminartige Säure aus (0,8 g).

A (0,5 g; Geruch nach Essigsäure, Phenol und Chinon) gibt an strömenden Dampf ein stark phenolartig riechendes Öl ab, dessen ätzalkalische Lösung nach dem Ansäuern und Zusatz von $FeCl_3$ gekocht und mit Äther

---

[1]) Identisch mit dem aus $C_6H_4.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}H(OH) + H_2SO_4$. A. **390**, 136 (1912). S. a. L. Blangey, Diss. Zürich 1903, S. 100 und Brun, Diss. S. 52. Auch aus $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}_2C_6H_5.\overset{5}{O}H$ (Nölting u. Kohn, B. **17**, 367 (1884). Die dortige Schmelzpunktsangabe ist schon von Bamberger berichtigt (A. **390**, 136, Note 4 [1912]). Über Bildung von p-Aminophenolen (neben p-Anisidinen) aus $Ar.N_3$ (und Ar.NH.OH), Alkoholen und H_2SO_4 s. A. **424**, 278—281 (1921).

[2]) Exp. Beleg zu A. **424**, 256, Tab. B, VIII, 1a. Parallele zu B VIII, 1, 256 (1921).

[3]) Nölting u. Kohn, B. **17**, 365 (1884); Bamberger, A. **390**, 136 (1912). S. a. die Züricher Diss von Marie Baum 1899, S. 40 und Ter-Sarkissjanz 1899, S. 37; de Werra 1902, S. 72.

[4]) A. **217**, 217 (1883).

[5]) Exp. Beleg zu A. **424**, 257, Tab. B, VIII, 1'a. Parallele zu B VIII, 1', 256 (1921).

Digitized by Google

ausgezogen wurde. Der intensiv nach Chinon riechende Rückstand sublimiert in hellgelben Krystallen vom Schmelzp. 62° (konstant?); Toluchinon schmilzt bei 69°. Die phenolähnlich riechende Verbindung wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt, wie es für $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{O}H.\overset{6}{O}CH_3$ (Schmelzp. 46—46,5°) angegeben ist.[1])

B läßt sich durch Dampf eine Base (2,7 g) entziehen, die sich nach mehrfacher Krystallisation aus Ligroin identisch zeigt mit *Methylanisidin* $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{N}H_2.\overset{6}{O}CH_3$[2]) vom Schmelzp. 59—59,5° (1,7 g rein). In H_2O suspendiert, färbt es sich mit ganz wenig stark verdünntem $FeCl_3$ rasch tief blauviolett; nach wenigen Augenblicken rote Flocken und Grünfärbung der Lösung[3]); beim Erwärmen starker Chinongeruch.

C hinterläßt 2,6 g fast reines *Aminokresol* $\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{N}H_2.\overset{6}{O}H$ (Schmelzp. 174 bis 175°), identisch mit dem aus $C_6H_4.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{N}_3$, H_2SO_4 und Alkohol.[4])

p-Xylylazid und alkoholische H_2SO_4 (J. Brun).[5]

15 g Azid, 60 g Säure; einige Stunden auf schwach erwärmtem H_2O-Bad. Beim Ausäthern der mit mehr H_2SO_4 versetzten Lösung fiel an der Schichtgrenze das (mit der Base weiter zu verarbeitende) *Sulfat des Dimethylphenetidins* (1,2 g) aus. Beim Neutralisieren der sauren Lösung mit konz. Ätzlauge scheiden sich Krystalle von *Aminoxylenol* $C_6H_2.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{N}H_2.\overset{4}{C}H_3.\overset{6}{O}H$ (rein 5,2 g; Schmelzp. 240°) ab.[6])

Aus Extrakt A sublimieren, wenn der Äther abdestilliert, an die Wandung wenige, nach Chinon riechende, gelbe Nadeln. Kocht man den Rückstand (0,8 g) mit nicht zu viel H_2O, so bleiben 0,6 g (R) auf dem Filter, während sich aus der Lösung bei längerem Stehen (0°) äußerst wenig eines

---

[1]) A. **390**, 176 (1912). Diese Färbung verschwindet rasch und ist daher vielleicht bei dem im Text behandelten Phenol übersehen. $C_6H_2.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{O}H.\overset{4}{C}H_3.\overset{6}{O}C_2H_5$ (Schmelzp. 81,5—82°) gibt allerdings auch keine Färbung mit $FeCl_3$ (Bamberger u. Frei, Ber. **40**, 1940 [1907]; Bamberger u. Brun, ebenda 1951), was kürzlich nochmals festgestellt wurde.

[2]) Aus $C_6H_4.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{N}H(OH) + CH_3.OH + H_2SO_4$. A. **390**, 175 (1912). De Werra, Diss. Zürich 1902, S. 70. Offenbar auch identisch mit der Base von v. Miller u. Hofmann (B. **14**, 571 [1881]), die den Schmelzpunkt zu 52° angeben.

[3]) Näheres bei de Werra, Diss., Zürich 1902, S. 71.

[4]) Siehe S. 200, Note 3.

[5]) Exp. Beleg zu A. **424**, 259, Tab. B, X, 1a. Parallele zu B X, 1, 258 (1921).

[6]) Über den Schmelzpunkt s. Bamberger u. Brun, Helv. VI, 939 (1923). Man stellt es zweckmäßiger dar aus $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{4}{N}H_2.\overset{6}{N}H(OH)$ + verdünnter H_2SO_4. S. Diss. von Marie Baum, Zürich 1899, S. 30—33 (vgl. unten) und Brady, Diss., Zürich 1900, S. 103.

Digitized by Google

ziegelroten Pulvers abscheidet, das zur Hauptsache aus unreinem *Xylohydrochinon* $\overset{1}{CH_3}.\overset{3}{OH}.\overset{4}{CH_3}.\overset{6}{OH}$ zu bestehen scheint. Man erhält es rein durch rasche Ätherextraktion der Mutterlauge und mehrmalige Krystallisation des Rückstandes aus kochendem H_2O; weiße Nadeln vom Schmelzp. 212—213°[1]) (sehr wenig). A enthält also Xylohydrochinon und wahrscheinlich — durch Oxydation während der Verarbeitung erzeugt — Spuren von *Xylochinon*.

R gibt an strömenden Dampf *Xylohydrochinon-äthyläther* $C_6H_2.\overset{1}{CH_3}.\overset{3}{OC_2H_5}.\overset{4}{CH_3}.\overset{6}{OH}$ vom Schmelzp. 81,5—82° ab (rein nach der Krystallisation aus Gasolin; gegen 0,5 g), der auch aus Dimethyl-phenetidin $C_6H_2.\overset{1}{CH_3}.\overset{3}{OC_2H_5}.\overset{4}{CH_3}.\overset{6}{NH_2}$ (s. unten) durch Diazotierung usw. dargestellt wurde.[2])

$C_{10}H_{14}O_2$	Ber. C 72,28	H 8,43
	Gef. „ 72,17	„ 8,53.

Es könnte wohl durch äthylierende Wirkung der alkoholischen H_2SO_4 aus nascentem Xylohydrochinon entstanden sein.

In B (4,4 g) findet sich neben Spuren obigen Aminoxylenols (α-Naphtholreaktion) eine leicht durch Dampfdestillation und Umlösen aus Ligroin zu reinigende Base (3,6 g; fast rein), die aus Ligroin in briefkuvertähnlichen, farblosen Nadeln (oft Durchwachsungszwillinge), aus Äther in rhombischen, häufig domatisch zugespitzten Prismen vom Schmelzp. 69,5° erscheint und identisch ist mit dem von Frl. Marie Baum[3]) aus $C_6H_2.\overset{1}{CH_3}.\overset{3}{NH(OH)}.\overset{4}{CH_3}$ und H_2SO_4-haltigem Alkohol dargestellten *Dimethyl-phenetidin* $C_6H_2.\overset{1}{CH_3}.\overset{3}{OC_2H_5}.\overset{4}{CH_3}.\overset{6}{NH_2}$. In den üblichen organischen Mitteln leicht, schwer in kaltem Ligroin und Wasser löslich, Sulfat (weiße Nadeln) und Chlorid selbst in kochendem H_2O schwer löslich; die Base wird immerhin von verdünnten Mineralsäuren merkbar aufgenommen und durch Alkalien wieder gefällt. 1 Tropfen $FeCl_3$ erzeugt in der wäßrigen Suspension eine violettblaue, an Fehlings Lösung erinnernde Färbung, die beim Stehen oder Erwärmen in Rot übergeht (an der Oberfläche kupferrotes Häutchen); nach einigem Stehen ist die Flüssigkeit entfärbt, die dann ausgeschiedenen roten Krystallflocken werden von Äther mit rubinroter Farbe gelöst (empfindliche Reaktion).

$C_{10}H_{15}ON$	Ber. C 72,73	H 9,10
	Gef. „ 72,08	„ 9,09.

Jodäthyl und alkoholisches KOH verwandelt die primäre Base in eine sekundäre vom Schmelzp. 81,5° (typ. Liebermannsche Reaktion). Dieselbe erhält man durch Äthylierung obigen Aminoxylenols.

Die Natur von C (0,3 g) aufzuklären, gelang nicht.

---

[1]) B. **33**, 3653 (1900).

[2]) S. z. B. B. **40**, 1936, 1940, 1951, 1955 (1907) und oben S. 201, Note 1.

[3]) Diss. Zürich 1899, S. 46.

Digitized by Google

Aus *Xylylazid* $\overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{4}{C}H_3 \cdot \overset{2}{N}_3 + CH_3 \cdot OH + H_2SO_4$ entsteht neben dem diese A. 424, 260 sub X, 1'a erwähnten Dimethylanisidin $\overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{3}{O}CH_3 \cdot \overset{4}{C}H_3 \cdot \overset{6}{N}H_2$, identisch mit der hier von Frl. Baum (Diss. Zürich 1899, S. 49) aus $C_6H_3 \cdot \overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{4}{C}H_3 \cdot \overset{2}{N}H(OH) + CH_3 \cdot OH + H_2SO_4$ bereiteten Base, und Aminoxylenol $\overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{4}{C}H_3 \cdot \overset{2}{O}H \cdot \overset{5}{N}H_2$ vom Schmelzp. 240° sehr wenig eines Phenols (wahrscheinlich Xylenol $\overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{4}{C}H_3 \cdot \overset{3}{O}H$, Schmelzp. — konstant? — 73° statt 74,5°) und anscheinend Spuren von p-Xylochinon. Näheres in Bruns Diss. Aus dem Xylylazid und wäßriger H_2SO_4 (A. 424, sub IX, 1a, S. 258) scheinen sich auch Spuren von Azoxylol zu bilden. S. Baums Diss. S. 33.

Da das Dimethylanisidin $\overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{3}{O}CH_3 \cdot \overset{4}{C}H_3 \cdot \overset{6}{N}H_2$ noch nicht beschrieben ist, füge ich hinzu, daß es glasglänzende, farblose Nadeln (aus Ligroin) vom Schmelzp. 72° bildet und sein Sulfat — Blättchen vom Schmelzp. 274,5° — in kaltem H_2O schwer löslich ist. Die Fe-Reaktion gleicht der des Homologen (s. oben) und ist ebenfalls sehr empfindlich. Die Analyse wurde von Frl. Baum mit einem aus $C_6H_3 \cdot \overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{4}{C}H_3 \cdot \overset{2}{N}H(OH) + CH_3 \cdot OH + H_2SO_4$ dargestellten Präparat ausgeführt:

$C_9H_{13} \cdot ON$	Ber. C 71,52	H 8,61
	Gef. „ 71,55	„ 8,82.

Arylazide und HCl bzw. HBr.

Die Einwirkung konz. HCl auf Phenylazid[1])

ergibt nach Griess[2]) p- und auch o-Chloranilin. Meine Privatassistenten Dr. Miklosich und Prager wiederholten den Versuch zwecks Auffindung etwa übersehener Nebenprodukte[3]) unter dem oft dargelegten Gesichtspunkt (Parallele von Ar.NH(OH) und $Ar.N_3$) und konnten in der Tat sehr wenig *Dichloranilin* und (noch weniger) *Anilin* isolieren, die auch aus Phenylhydroxylamin und HCl entstehen.[4]) Bei letzterem Versuch wurde allerdings Anilin nicht gefunden, vielleicht weil — abgesehen von dem viel kleineren Versuchsmaßstab — auf Nebenprodukte nicht so sorgfältig gefahndet wurde wie diesmal.[5]) Die Auf-

[1]) Exp. Beleg zu A. 424, 252 (1921) Tab. B. IV 1a; dort ist hinzuzufügen bei „konz. Salzsäure" 700 g. Siehe auch 297, 298, Parallele zu B IV 1, 252. Theoretisches 314 bis Schluß (1921), s. a. 441, 298 (1925).

[2]) B. 19, 313 (1886).

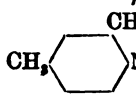
[3]) Auch aus anderem Grund A. 424, 253, Note 1 (1921).

[4]) A. 441, 298 (1925). Theoretisches ebenda 424, 310, sub. B, 318, 319 (1921).

[5]) Der Raumersparnis wegen äußerst kurze Wiedergabe des Monate dauernden Versuches. S. a. E. Devas, Diss., Zürich 1900 u. B. 35, 3697 (1902), s. a. 28, 251 (1895), 31, 1504 (Note).

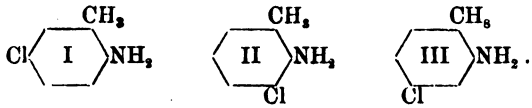
Digitized by Google

arbeitung erfolgte im wesentlichen nach den für die HCl-Reaktion des Phenylhydroxylamins gegebenen Methoden[1]) und lieferte abgesehen vom Azoxybenzol im großen und ganzen die dort aufgeführten Reaktionsprodukte. Die Trennung der stärkeren Basen (p-Chloranilin und Anilin) von den schwächeren (o-Chlor- und Dichloranilin) erfolgte auch hier durch fraktionierte Dampfdestillation aus alkalischer bzw. mineralsaurer Lösung — nur daß man in letzterem Fall die Scheidung mit Hilfe sukzessiv fortgesetzter, jedesmal *teilweiser* Abstumpfung der Säure auf viel feinere Weise durchführte. Das 2,4-Dichlor-1-anilin und Anilin wurden als Acetylderivate in reiner Form abgeschieden, das p- und ebenso das o-Chloranilin außerdem auch als solche isoliert (Siedep. des letzteren 199—201°). Beständige Kontrolle durch Farbreaktionen.

Einwirkung von ClH und BrH auf o-Tolylazid und Xylylazid  [2])

Bearbeitet von Erneste Cadgène.[3])

Aus o-Tolylhydroxylamin und HCl entstehen die 3 Chlortoluidine[4])



Bei der entsprechenden Reaktion des o-Tolylazids konnten wir trotz größeren Versuchsmaßstabs I und II, nicht aber III isolieren[5]) — vielleicht, weil wir diesmal den glücklichen Zufall nicht zum Bundesgenossen hatten, der bei Entwirrung komplizierter Gemische oft unentbehrlich ist.[6]) Aus 2,4-Dimethyl-1-phenylazid dagegen wurden

[1]) A. 441, 298 (1925). Theoretisches ebenda 424, 310, sub. B, 318, 319 (1921).

[2]) Theoretisches A. 424, 314 bis Schluß, s. a. 283, 284 und besonders 286 (1921).

[3]) Diss., Zürich 1903. Alle Schmelzpunktsangaben beziehen sich auf „abgekürzte" (Zincke-)Thermometer.

[4]) A. 424, 255, Tab. B VII, 1 (1921) u. 441, 301 (1925). Vgl. de Werra, Diss. Zürich 1902, S. 77—93.

[5]) Vgl. auch oben (S. 11) „Phenylazid + HCl".

[6]) S. A. 424, 248 Schluß, 249 besonders Note 1; 309, 310 Note 2, 312 (1921)

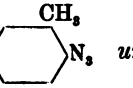
Digitized by Google

nebeneinander erhalten, letzteres sogar überwiegend. Gleichartig verhält sich das Azid gegen BrH, nur daß von den entsprechenden Isomeren das zweite bloß spurenweise auftritt. (Vgl. Schluß dieses Kapitels.)

Tolylazid, $C_6H_4.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}_3$ *und bei 0° gesättigte* HCl.[1])

120 g Azid werden mit 1200 ccm Säure 2 Stunden bei 0° kräftig turbiniert und der nach 8tägigem Stehen (an kühlem dunkeln Ort) ausgeschiedene Krystallkuchen nach Zerkleinerung gröberer Teile nochmals die gleiche Zeit sich selbst überlassen.

Die Verarbeitung erfolgte ähnlich der für $C_6H_4\cdot\overset{1}{C}H_3\cdot\overset{2}{N}H(OH)$ + HCl beschriebenen (A. 441, 301 (1925), doch gründeten wir die Trennung von I und II (s. oben), die beide mit den aus $C_6H_4\cdot\overset{1}{C}H_3\cdot\overset{2}{N}H(OH)$ erhaltenen Präparaten identifiziert wurden, in diesem Fall darauf, daß II sich auch aus HCl-saurer Lösung reichlich mit Dampf verflüchtigt und sein Acetylderivat besonders schwer verseift wird (Di-o-Stellung zweier Substituenten in Bezug auf NHAc). Die Struktur des Acetylderivats vom Schmelzp. 165 bis 165,5° (die Base selbst ist bei 18° flüssig) stellten wir fest durch Oxydation zu *Acetyl-chloramino-benzoësäure* (Schmelzp. 206,5—207°, identisch mit synthetischer Säure $C_6H_3\cdot\overset{1}{C}O_2H\cdot\overset{2}{N}HAc\cdot\overset{3}{C}l$), die zum entsprechenden Chloranilin verseift und decarboxyliert wurde. Letzteres erwies sich durch den Schmelzpunkt des Acetylderivats (87—87,5°) und des mit Phenylsenföl dargestellten Phenyl-o-chlorphenyl-thioharnstoffs (Schmelzp. 167°) als *o-Chloranilin*. Genaueres in der Diss. von E. Cadgène, Zürich 1903. S. 78—88.



Xylylazid, *und bei 0° gesättigte* ClH.[2])

12 g Azid werden unter Kühlung mit 180 ccm Säure geschüttelt. Nach Beendigung der N-Entwicklung werden die (zufällig erst nach 4 Wochen) abgesaugten Krystalle mit HCl gewaschen (Filtrat = M), mit Äther am Rückflußkühler ausgezogen und die zurückbleibenden 13,1 g nach Zusatz von Ätzlauge mit Dampf fraktioniert. Die erste Fraktion enthält 5,5 g Öl (= O), die folgenden 3,8 g weißer Blättchen. Sie schmelzen, von 0,2 g Öl befreit und aus verdünntem Alkohol und kochendem Ligroin umgelöst, bei 98,5—99°. Der Inhalt des Filtrats sowie die 0,2 g Öl kommen zu O.

[1]) Exp. Beleg zu A. 424, Tab. B, VII, 1a, S. 255, 299. Parallele zu B VII 1, 255 (1921). Cadgène, Diss. 78—88.

[2]) Exp. Beleg zu A. 424, 278, Tab. B. XXI, 1a, Parallele zu XXI 1, 277 (1921); Cadgène Diss. 72—75.

Digitized by Google

Dies erstarrt beim Stehen teilweise zu Krystallen, die nach der Entölung auf Ton (= A) ebenfalls bei 98,5—99° schmelzen. M wird mit Äther ausgezogen (der farblose, etwas öldurchtränkte Tafeln aufnimmt) und nach dem Alkalisieren mit Dampf behandelt. Die 2 g Öl des Kondensats werden zusammen mit A (5 g) nach Zusatz von 45 ccm 2 n-HCl + 80 g H_2O mit Dampf abgeblasen. Zuerst gehen 3,7 g weiße Nadeln über, zu denen 0,4 g (von wenig Öl zu befreiende) aus dem Filtrat kommen, beide bei 35° schmelzend; nach dem Alkalisieren folgen 1,9 g Blättchen (Schmelzp. nach dem Umlösen 98,5—99°), die mit obigen vom gleichen Schmelzpunkt zu vereinigen sind. Das Filtrat der Blättchen (0,32 g Öl) wird in gleicher Weise erst aus saurer, dann aus alkalischer Lösung in Nadeln vom Schmelzpunkt 35° und Blättchen zerlegt, die auf Ton gestrichen bei 98—99° schmelzen. Sämtliche Nadeln werden aus verdünntem Alkohol und Gasolin umkrystallisiert, bis ihr Schmelzpunkt bei 40—41° liegt. Die Blättchen sind identisch mit dem von Bamberger und Reber[1]) und von Bamberger u. Cadgène[2]) synthetisierten Chlorxylidin $C_6H_2.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{N}H_2.\overset{6}{C}l$ vom Schmelzp. 98,5—99°, das von letzteren auch aus $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{N}H(OH) + HCl$ dargestellt wurde.[3]) Es ist mit Wasserdampf aus saurer Lösung nur spärlich flüchtig: von 4 g, gelöst in 26 ccm 2 n-HCl + 40 g H_2O, gingen 0,2 g über, nach dem Alkalisieren 3,75 g. Den früheren Angaben ist hinzuzufügen, daß 1 Tr. 1-proc. $NaNO_2$-Lösung eine violettrote, 1 Tr. verd. HNO_3 sehr bald eine hellgelbe Färbung in der Lösung der Base in konz. H_2SO_4 hervorruft.

Das Chlorxylidin vom Schmelzp. 40—41°

bildet seideglänzende Nadeln, leicht löslich in den üblichen organischen Mitteln außer kaltem Gasolin.

$C_8H_{10}NCl$	Ber. C 61,93	H 6,45	Cl 22,8
	Gef. „ 61,60	„ 6,60	„ 22,9.

Von 4 g gingen aus obiger HCl-Lösung mit Dampf 2,84 g über. Die Lösung des Chlorids in konz. H_2SO_4 färbt sich auf Zusatz von 1 Tropfen 1-proc. $NaNO_2$-Lösung kaum merkbar, von 1 Tropfen verd. HNO_3 hell citronengelb.

Acetyl-Chlorxylidin.[4]) Weiße, seideglänzende Nadeln. Schmelzp. 205,5 bis 206,5°. (Vorbad 190°.)

$C_{10}H_{12}ONCl$ Ber. Cl 17,97 Gef. Cl 17,79.

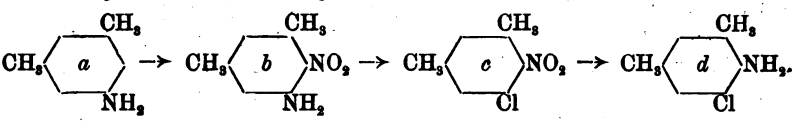
Phenyl-Chlorxylylharnstoff[4]) (aus Chlorxylidin und Phenylcyanat in Äther). Aussehen wie das Vorige. Schmelzp. 248°. (Vorbad 235°). Fällt beim Erkalten der Toluollösung gallertig aus.

$C_{15}H_{11}ON_2Cl$ Ber. Cl 12,93 Gef. Cl 12,7.

[1]) B. **46**, 800 (1913).
[2]) Ebenda 799. Cadgène, Diss. S. 58—60.
[3]) Ebenda 800. A. **441**, 308, 309 (1925).
[4]) Näheres in der Diss. von Cadgène.

Digitized by Google

Synthese des Chlorxylidins vom Schmelzp. 40—41°.



Wir beschreiben hier auch die schon bekannte Stufe *a*—*b*, weil wir außer dem von Nölting und Forel[1]) aufgefundenen Nitroxylidin *b* das *Isomere* $\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{2}{N}O_2.\overset{5}{N}H_2$ entdeckten.

Die Lösung von 10,8 g Xylidin $\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{5}{N}H_2$ in 100 g konz. H_2SO_4 wird unter Eiskühlung in ein Gemisch von 5,4 g HNO_3 (= 8,7 g Säure, D = 1,385) und 17,5 g konz. H_2SO_4 eingetragen (Temperatur nie über 0°). Man gießt in 1 Liter H_2O, filtriert 8 g braune Flocken ab (Filtrat = B) und zieht erschöpfend mit koch. Gasolin aus. Das vom Harz filtrierte und eingeengte Extrakt setzt etwa 6,5 g hellgelbe Nädelchen ab (Schmelzp. 50°), die sich nach öfterer Krystallisation bei 50—53° zu einer trüben, erst bei 120—125° unter plötzlichem Aufschäumen klar werdenden Schmelze verflüssigen — Eigenschaften, die auch eine von Nölting übersandte Probe seines Nitroxylidins $\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{N}O_2.\overset{5}{N}H_2$ zeigte (er gibt den Schmelzpunkt zu 54° an[2])) und die sich auch bei der (ziemlich langsam erfolgenden) Destillation mit Dampf nicht ändern.

B scheidet beim Abstumpfen mit NH_3 bis zur noch schwach sauren Reaktion 5,8 g gelbe Nadeln ab (Sintern bei etwa 50°, Schmelzen erst bei etwa 100°), die bei mehrfacher Extraktion mit wenig heißem Gasolin noch 0,9 g des gleichen Nitroxylidins abgeben, während 4,6 g Nadeln vom Schmelzpunkt 125—128° hinterbleiben. Wiederholt aus siedendem Ligroin und verd. Alkohol ungelöst, bilden sie goldgelbe, diamantglänzende Blättchen (aus Ligroin) vom Schmelzp. 133° (Sintern bei 131°, Vorbad 115°), leicht in Alkohol, wenig in kaltem Ligroin, ziemlich leicht in kochendem H_2O löslich. Mit Dampf leichter flüchtig als das Isomere von Nölting u. Forel.

$C_8H_{10}O_2N_2$	Ber. C 57,83	H 6,03
	Gef. „ 57,64	„ 6,40

Die Entstehungsweise und Reduzierbarkeit zu einer Base mit den typischen Reaktionen der p-Diamine bürgen dafür, daß das Nitroxylidin $C_6H_2.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}O_2.\overset{3}{C}H_3.\overset{5}{N}H_2$ vorliegt. *b* → *c*. Man fügt zur Lösung von 6 g Nitroxylidin *b* (Schmelzp. 50—53°) in 60 ccm heißer, konz. HCl nach dem Erkalten, unbekümmert um die ausgeschiedenen Nadeln des Chlorids, bei −5 bis 0° 2,7 g in 20 g H_2O gelöstes $NaNO_2$ und läßt die Diazoniumlösung ziemlich rasch in eine aus 15 g Kupfervitriol hergestellte $CuCl^2$)-Lösung eintropfen. Nach beendigter N-Entwicklung wird mit 50 g H_2O verdünnt und mit Dampf abgeblasen, der 5,2 g leicht flüchtige, citronengelbe Nadeln (Schmelzp. 42—45°) mit sich führt. Nach dem Umlösen aus verd.

[1]) B. 18, 2679 (1855). [2]) B. 18, 2679 (1885).
[3]) Diss. Cadgène S. 42.

Digitized by Google

Alkohol und Gasolin sind sie fast farblos und seideglänzend und schmelzen bei 46,5—47°. Nitro-Chlorxylol. Ber. Cl 19,13 Gef. 19,07.

c → *d.* 7 g Fe-Pulver und 50 ccm 2 n-Essigsäure werden auf kochendem H_2O-Bad unter Rückflußkühlung nach beginnender H-Entwicklung allmählich mit 3 g Nitrochlorxylol versetzt. Nach beendeter Reaktion entführt ein Dampfstrom 2,1 g gelbliche Nadeln (Schmelzp. 37—40°), die nach der Krystallisation aus verd. Alkohol und Gasolin identisch mit unserm Chlorxylidin vom Schmelzp. 40—41° sind. Auch die entsprechenden Acetylderivate und Phenyl-Chlorxylylharnstoffe zeigten keine Unterschiede. Zum Vergleich diente ein von uns aus Xylylhydroxylamin und HCl dargestelltes Chlorxylidin, dessen Identität mit obigem (aus Xylylazid + HCl) festgestellt wurde.[1])

Schließlich überzeugten wir uns, daß beim Einleiten der berechneten Menge Cl im Xylidin $\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{N}H_2$ (15 g, gelöst in 130 ccm 2n-HCl, 10°) dasselbe Chlorxylidin in sehr geringer Menge erzeugt wird. Strömender Dampf entzieht der alkalisierten Lösung ein rotgelbes Öl, das man aus dem Ätherextrakt des Kondensats mit 2 n-HCl ausschüttelt; im Äther verbleiben 4 g ununtersuchte, nach Xylenol riechende, bei strenger Kälte fast völlig krystallinisch erstarrende Öle. Von den durch Alkalisieren und Ausäthern gewonnenen Basen (2,4 g) gehen mit Dampf nach Zusatz von 16 ccm 2 n-HCl + 24 g H_2O 0,4 g vom Schmelzp. 35—39° über, die nach der Krystallisation bei 40—41° schmelzen und mit obigem, synthetischem Chlorxylidin $\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{N}H_2.\overset{5}{C}l$ durch direkten Vergleich identifiziert wurden.

Xylylazid $\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\vec{N}_3$ *und bei 0° gesättigte* BrH.[2])

20 g Azid, 200 ccm Säure, Eiskühlung, Umrühren. Aufarbeitung analog wie beim Versuch mit Xylylhydroxylamin.[3])

Ergebnis. Aus 20 g Xylylazid $\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{N}_3$ erhalten: 1. 17,2 g Bromxylidin $\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{N}H_2.\overset{5}{B}r$ (fast rein). 2. 1,2 g Xylidin $\overset{1}{C}H_3, \overset{3}{C}H_3.\overset{4}{N}H_2$.[4]) 3. Äußerst wenig Bromxylidin $\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{N}H_2.\overset{6}{B}r$. Nicht mit Dampf flüchtiges. Nicht basisches. Etwas Harz. 1 und 3 entstehen auch aus $C_6H_3\cdot\overset{1}{C}H_3\cdot\overset{3}{C}H_3\cdot\overset{4}{N}H(OH$ + HBr. A. 441, 309, 301 (1925).

Auffallend ist, daß aus dem Xylylazid mit rauchender HCl neben $C_6H_2\cdot\overset{1}{C}H_3\cdot\overset{3}{C}H_3\cdot\overset{4}{N}H_2\cdot\overset{5}{C}l$ viel $\overset{1}{C}H_3\cdot\overset{3}{C}H_3\cdot\overset{4}{N}H_2\cdot\overset{6}{C}l$, mit rau-

[1]) A. 441, 308 (1925); 424, 277, Tab. B. XXI, 1; s. a. S. 303 (1921).

[2]) Exp. Beleg zu A. 424, 278 Tab. B. XXI 2a, Parallele zu B XXI 2, 278 (1921). Cadgène, Diss. S. 75—78 (1921).

[3]) A. 441, 309 (1925). Genaueres in der Diss. von Cadgène.

[4]) Versuch zur Erklärung, daß hier relativ viel, beim HCl-Versuch kein oder nur äußerst wenig Xylidin entsteht, s. A. 424, 304 sub VIII, 2 (1921). Analog ist es, bei $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3\overset{4}{N}H(OH)$ + HCl bzw. HBr a. a. O. 277, 278 sub XX und A. 441, 309, 310 (1925).

Digitized by Google

chender BrH aber neben $C_6H_2 \cdot \overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{3}{C}H_3 \cdot \overset{4}{N}H_2 \cdot \overset{5}{B}r$ nur wenig $\overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{3}{C}H_3 \cdot \overset{4}{N}H_2 \cdot \overset{6}{B}r$ entsteht. Analoges beobachteten wir bei der Reaktion zwischen $C_6H_3 \cdot \overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{3}{C}H_3 \cdot \overset{4}{N}H \cdot (OH)$ und HCl bzw. HBr [A. **441**, 307—311 (1925)] und **424**, 277 Tab. B sub XXI 1, 1a, 2, 2a; 303, 304 (1921). Auch bildet sich in beiden Fällen ($R \cdot N_3$ und $R \cdot NH \cdot OH$) nur bei der Einwirkung von HBr, nicht von HCl Xylidin $\overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{3}{C}H_3 \cdot \overset{4}{N}H_2$ in merkbarer Menge. Erklärungsversuch a. a. O. 304; s. a. 277, 278.

Einwirkung verd. HCl und H_2SO_4 auf p-Chlor- und p-Bromphenylazid.[1]

Aus p-Chlorphenylazid $C_6H_4.Cl.N_3$ und HCl entsteht Dichloranilin $\overset{1}{N}H_2.\overset{2}{C}l.\overset{4}{C}l$ (I) nebst sehr viel weniger p-Chloranilin (II). Vorgang I[2]) ist normal", II[3]) „abnorm". Verd. H_2SO_4 ergibt die nämlichen Basen, aber — begreiflicherweise[4]) — erheblich mehr von II als von I.[5]) Die Wirkung der H_2SO_4 auf p-Bromphenylazid ist die gleichartige: Bildung von p-Bromanilin und Dibromanilin $\overset{1}{N}H_2.\overset{2}{B}r.\overset{4}{B}r$. Salz- und Schwefelsäure verwandeln p-Chlor- und p-Bromphenylazid einerseits und die entsprechenden Hal⟨⟩NH.OH[6]) andrerseits in die nämlichen Halogenaniline.[7])

[1]) Theoretisches A. **424**, 309 bis Schluß (1921).

[2]) A. a. O. 309, 310. Die Erklärungsversuche gelten für Ar.NH(OH) u. $Ar.N_3$ s. S. 315 u. 318 bis Schluß.

[3]) A. a. O. 290 und dortige Zitate 291; auch über Möglichkeit der Zwischenbildung von Iminochinolen.

[4]) A. a. O. 319 bis Schluß.

[5]) Das Gleiche gilt für $C_6H_4.\overset{1}{C}l.\overset{4}{N}H(OH)$ a. a. O. 261. Tab. B. XI, 1; s. a. 262, XIII, 1 u. A. **441**, 316, 317 (1925).

[6]) A. a. O. 261, 262 Tab. B. XI, XII, XIII. Die Einwirkung von BrH auf $C_6H_4.\overset{1}{C}l.\overset{4}{N}_3$ ist ebensowenig untersucht wie die von HCl u. HBr auf $C_6H_4.\overset{1}{B}r.\overset{4}{N}_3$; vgl. 261, 262; 305, 308. Aus S. 305—308 geht hervor, daß konz. HCl u. HBr wesentlich anders auf $C_6H_4.\overset{1}{Hal}.\overset{4}{N}H(OH)$ wirken können als verdünnte. S. a. A. **441**, 313—318 (1925). Erklärungsversuch A. **424**, 318, 319 (1921).

[7]) A. a. O. 261, 262 Tab. B, XI, XII. Bei $C_6H_4.\overset{1}{B}r.\overset{4}{N}_3 + H_2SO_4$ sind die Gewichtsverhältnisse von A. Stiegelmann in seiner Diss. Zürich 1896 leider nicht angegeben.

Digitized by Google

Bei der Einwirkung von H_2SO_4 überwiegt auch bei halogenierten Ar.NH.OH das Monohalogenanilin.[1]) Der Parallelismus ist vollständig.

p-Chlorphenylazid und verdünnte HCl[2]) (Ernst William Devas[3]).

Wenn man durch die Mischung von Säure (20 g konz. + 40 g H_2O und Azid nach 22-stündigem Kochen Dampf leitet, so geht zunächst (wohl sicher etwas Dichloranilin enthaltendes) Ausgangsmaterial (1,55 g), dann Krystalle (0,38 g) über, die — mit denen aus dem Kondenswasser vereinigt (4 Liter; 1,5 g) und einmal aus Ligroin umgelöst — reines *Dichloranilin* $\overset{1}{N}H_2.\overset{2}{Cl}.\overset{4}{Cl}$ vom Schmelzp. 62° darstellen. Nach Zusatz von Lauge verflüchtigt sich *p-Chloranilin*, nach einmaliger Krystallisation rein (Schmelzpunkt 69,5°). Dichlor-Azoxybenzol wurde nicht gefunden.

p-Chlorphenylazid und verdünnte H_2SO_4 (*1:5 Vol.*[4]).

10 g Azid und Säure (in 2 Portionen) werden nach 15 stündigem Kochen mit Dampf behandelt. Es geht Azid (3,8 g, wohl sicher etwas Dichloranilin mitführend), dann diese Base (0,45 g, Schmelzp. 58°) über; nach einmaliger Krystallisation ist sie rein (Schmelzp. 62°).

Der siedend von 1,2 g Harz filtrierte Rückstand wird nach Zusatz überschüssiger Lauge ausgeäthert. Die durch Dampfdestillation erhaltenen *anilinhaltigen* Krystalle (0,9 g, Schmelzp. 66—68°) sind nach dem Umlösen reines *p-Chloranilin*.

p-Bromphenylazid und verd. H_2SO_4[5]) (A. Stiegelmann).

3 g Azid, 50 ccm Säure, 15-stündiges Kochen. Unverändertes Azid unter Ersatz des verdampfenden H_2O abdestilliert. Das nach dem Erkalten Ausgeschiedene wurde vergebens nach Dibromazoxybenzol durchsucht. Bei systematischer Ätherextraktion des Filtrats nach mehrfacher Krystallisation (H_2O und Alkohol) reines *Dibromanilin* $\overset{1}{N}H_2.\overset{2}{Br}.\overset{4}{Br}$, und *p-Bromanilin* isoliert.

---

[1]) Das Gleiche gilt für $C_6H_4.\overset{1}{Cl}.\overset{4}{N}H(OH)$ a. a. O. 261. Tab. B. XI, 1; s. a. 262, XIII, 1 u. A. 441, 316, 317 (1925).

[2]) Exper. Beleg zu a. a. O. 262 Tab. B XII, 1a und 305 X, 1. Parallele zu B XII, 1, 261. S. a. A. 441, 313 (1925).

[3]) Diss. Zürich (vorgelegt der Fakultät in Basel) 1900.

[4]) Exp. Beleg zu A. 424, 261, Tab. B. XI 1a. Parallele zu B XI, 1, 261 (1921). S. a. 441, 316 (1925) u. Diss. von Devas S. 57.

[5]) Exp. Beleg zu A. 424, 262, Tab. B. XIII, 1a. Parallele zu B XIII, 1, 262 (1921). S. a. A. 441, 317 (1925).

(Geschlossen am 16. Mai 1925.)

Digitized by Google

Über indigoide Farbstoffe der Naphthalinreihe[1]);

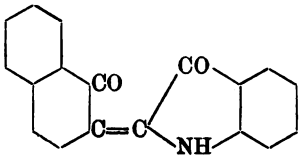
von *P. Friedländer* †.

[Aus dem Institut für organ. Chemie der techn. Hochschule zu Darmstadt.]

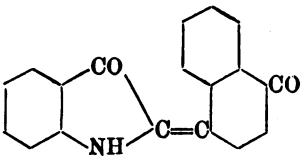
(Eingelaufen am 30. März 1925.)

Bei der Umsetzung von α-Naphthol mit Isatinchlorid oder Isatinanilid entsteht, wie ich schon vor längerer Zeit[2]) zeigen konnte, hauptsächlich der indigoide Farbstoff I neben kleineren Mengen des isomeren II.

I.



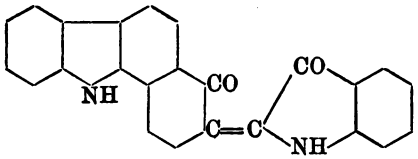
II.



Die Bildung derartiger Küpenfarbstoffe ist nicht auf α-Naphthol beschränkt. Weitere Untersuchungen ergaben, daß sich in analoger Weise auch aus zahlreichen substituierten α-Naphtholen die entsprechenden Farbstoffe erhalten lassen und zwar entstehen Indolignone (II) aus Naphtholderivaten mit besetzter o-Stellung, wie 2-Chlor-1-naphthol oder β-Naphthohydrochinon, indigoide aus solchen mit freier o-Stellung.

So liefern 1,4-Methoxy- und 1,4-Acetamino-α-naphthol, ferner 1,5-Dioxynaphthalin und 1,5-Acetamino-naphthol ausschließlich indigoide Farbstoffe[3]) (4-Methoxy-, 4- und 5-Acetamino-, 5-Oxynaphthalin-2-indolindigo), und nach demselben Verfahren lassen sich auch zahlreiche kompliziertere Naphtholderivate, wie z. B. die Phenoxynaphthocarbazole III und IV:

III.

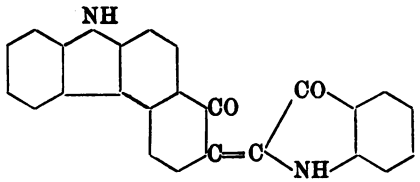


[1]) Aus dem Nachlaß des Verfassers.

[2]) P. Friedländer, Monatshefte **29**, 359 (1908); B. **41**, 772 (1908).

[3]) A. Bezdzik u. P. Friedländer, Monatsh. **29**, 375 ff. (1908); **30**, 271 (1909).

Digitized by Google

IV. 

in die entsprechenden indigoiden Farbstoffe überführen. Da dieselben chemisch kein erhebliches Interesse bieten, sei auf die Patentbeschreibung[1]) hingewiesen.

Seit meinen ersten Publikationen ist das Gebiet sehr eingehend weiter bearbeitet worden, aber die Ergebnisse sind bisher nur in Patenten oder Patentanmeldungen niedergelegt, von denen letztere, namentlich im Fall ihrer Zurückziehung aus technischen Gründen, jedoch nicht allgemeiner bekannt geworden sind. Namentlich um unnötige doppelte wissenschaftliche Arbeit auf diesem von mir erschlossenen Gebiet zu vermeiden, gebe ich nachstehend einen kurzen Überblick über meine Resultate, die größtenteils schon über 10 Jahre zurückdatieren.

Versucht man aus α-Naphtholen zu indigoiden Farbstoffen der Naphthalin-*Thionaphthen*reihe zu gelangen, so erhält man auf analogem Wege meist unbefriedigende Resultate. Das dem Isatinchlorid einigermaßen entsprechende Dibromketodihydrothionaphthen $C_6H_4\langle^{CO}_{S}\rangle CBr_2$ verliert zwar sehr leicht Brom, geht aber z. B. mit α-Naphthol nur in Thioindigo über. Oxythionaphthen-2-arylide zeigen aber im Vergleich zum Isatinanilid eine sehr viel geringere Kondensationsneigung und vereinigen sich nur sehr schwierig mit einigen Naphtholderivaten.

Für die Synthese derartiger Verbindungen, die a priori wegen ihrer voraussichtlich großen Beständigkeit ein erhebliches praktisches Interesse beanspruchen durften, konnten jedoch zwei andere Methoden ermittelt werden, die sich auch für die Gewinnung von Naphthalin-indol-Farbstoffen eignen.

Die eine beruht auf der Reaktionsfähigkeit von α- und *β-Naphthochinon* und deren Derivaten gegen Oxythionaphthen, Indoxyl usw. Bei dieser Umsetzung schien es zunächst nicht unwahrscheinlich, daß die beiden Chinone als Diketone reagieren

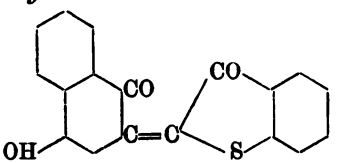
[1]) Kalle u. Co., DRP. 241997 Friedländer, 10, 529; DRP. 269123, Friedländer 11, 308.

Digitized by Google

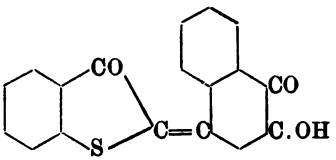
würden; dann durfte man beim β-Naphthochinon nach Analogie des Verhaltens anderer o-Diketone, wie des Phenanthrenchinons, des Acenaphthenchinons oder des Isatins und des 2,3-Diketodihydrothionaphthens, die Bildung von Naphthalin-thionaphthenindigo erwarten, in derselben Weise wie das β-Naphthochinon sich ja auch mit Phenylhydrazin zum α-Naphthol-2-azobenzol umsetzt. Aus α-Naphthochinon konnte sich dann das isomere Naphthalin-thionaphthen-indolignon bilden.

In der Tat verläuft die sehr glatte Farbstoffbildung aber ganz anders. Es findet zuerst eine Addition des Oxythionaphthens bzw. Indoxyls an die Kohlenstoffdoppelbindung der Chinone statt unter intermediärer Bildung von Leukoverbindungen, die aber sehr leicht (durch zugesetzte Oxydationsmittel, auch schon durch Luftsauerstoff oder durch nicht in Reaktion getretenes Chinon) zu Farbstoffen oxydiert werden. Als Endprodukt der sehr glatt verlaufenden Umsetzung entsteht aus α-Naphthochinon: *4-Oxy-2-naphthalin-2-thionaphthenindigo* V, aus β-Naphthochinon: *2-Oxynaphthalin-2-thionaphthenindolignon* VI.

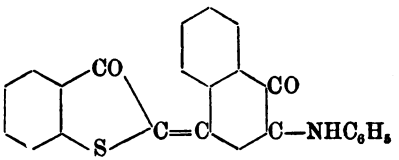
V.



VI.



VII.



Beide Farbstoffe sind als solche für die Küpenfärberei wegen ihrer Alkaliunechtheit ungeeignet. Ihre violettblauen bzw. carminroten Lösungen schlagen auf Zusatz von Alkali nach grün bzw. blau um. (Wegen dieses starken Farbenumschlags scheint es mir nicht unwahrscheinlich, daß eine indigoide Struktur nur den Salzen, den freien Farbstoffen dagegen eine naphthochinoide zuzuschreiben ist.[1])

Alkaliechte Küpenfarbstoffe erhält man dagegen, wenn man die freie Hydroxylgruppe durch Arylidoreste ersetzt. Der Aus-

[1]) Vgl. Fr. Sachs u. L. Oeholm, B. 47, 957 (1914).

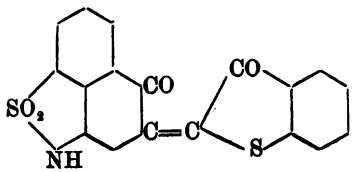
Digitized by Google

tausch findet ganz besonders leicht und glatt bei den β-Naphthochinonfarbstoffen beim Erwärmen mit den verschiedensten primären aromatischen Aminen statt und führt zu wertvollen violett- bis grünblauen Farbstoffen vom Typus VII.

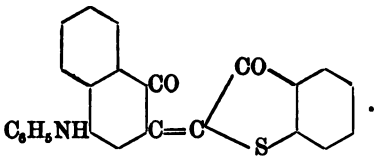
Die Farbstoffbildung ist nicht auf die beiden Naphthochinone beschränkt. In derselben Weise reagieren (unter Abspaltung von schwefliger Säure) auch die β-Naphthochinon-4-[1]) und die α-Naphthochinon-2-sulfosäure, welche gestatten, die Umsetzung in wäßriger Lösung vorzunehmen.

Verwendet man an Stelle von α-Naphthochinon N-Derivate des Naphthochinonimins, so resultieren bei der Einwirkung von Oxythionaphthen statt 4-Oxynaphthalin-thionaphthenindigo N-Derivate des analogen 4-Aminofarbstoffs. So entsteht aus dem von Th. Zincke u. Gr. Schürmann[2]), beschriebenen *Naphthsultamchinon* mit Oxythionaphthen ein blauer (alkaliunechter) Küpenfarbstoff von der Konstitution

VIII.



IX.



Sehr glatt verläuft auch die Reaktion zwischen Oxythionaphthen und *Naphthochinonanil*, die zum alkaliechten 4-Phenylamino-naphthalin-thionaphthenindigo IX[3]) führt.

Das Chinonanil wurde als bisher einziger Repräsentant

---

[1]) Die Farbstoffbildung aus der leicht zugänglichen β-Naphthochinon-4-sulfosäure und Oxythionaphthen ist bereits von F. Sachs u. L. Oeholm B. 47, 955 (eingegangen am 14. März 1914) beschrieben. Es war den Verfassern vermutlich nicht bekannt, daß die gleiche Reaktion bereits am 21. Dez. 1913 zum Patent angemeldet war. Kalle u. Co., DRP. 286151, Friedländer 12, 277.

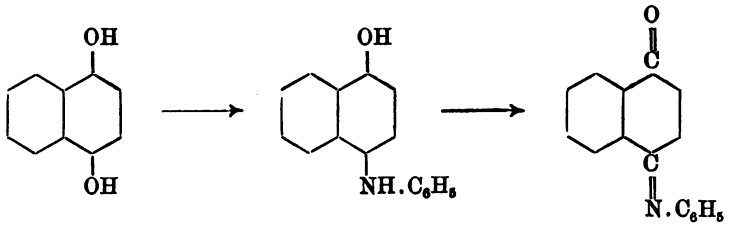
[2]) A. 412, 78 (1917).

[3]) Über die Bildung des Farbstoffs aus Oxythionaphthen und Methoxynaphthochinonanil vgl. K. Fries u. H. Ehlers, B. 56, 1814 (1923).

Digitized by Google

dieser Körperklasse von H. Euler[1]) durch Einwirkung von Nitrosobenzol auf α-Naphthol bei Gegenwart von Alkalien erhalten; es gelang, das Darstellungsverfahren zu vereinfachen, zugleich aber auch einen neuen Weg zu finden, auf dem man sehr bequem zu einer großen Zahl analoger Chinonanile gelangen kann.

Im Gegensatz zum 1,5-Dioxynaphthalin reagiert nämlich die 1,4-Verbindung (α-Naphthohydrochinon) außerordentlich leicht mit primären aromatischen Aminen. Schon bei kurzem Erhitzen mit Anilin wird eine Hydroxylgruppe durch $-NH.C_6H_5$ ersetzt, unter Bildung von 4-Phenylamino-1-naphthol. Zahlreiche andere Amine geben die entsprechenden 4-Arylaminonaphthole. Die farblosen alkalischen Lösungen derselben scheiden schon in Berührung mit Luft gelblichrote alkaliunlösliche Oxydationsprodukte ab, in denen die Chinonanile vorliegen.



Aus ihnen lassen sich mit Oxythionaphthen die entsprechend substituierten 4-Arylaminoderivate des Naphthalinthionaphthenindigos erhalten, die je nach der Zusammensetzung der Arylgruppen ziemlich stark in der Nuance differieren.

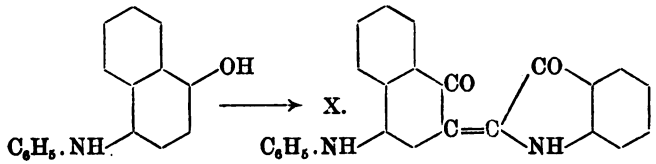
Analog den Naphthochinonanilen scheinen auch Farbstoffderivate derselben, die Indophenole und Indamine des α-Naphthols mit Oxythionaphthen zu reagieren (z. B. das Indophenol aus α-Naphthol und Nitroso-dimethylanilin); es entstehen intensiv (schwarzblau) gefärbte beständige Küpenfarbstoffe, die offenbar indigoider Struktur sind.

Für die Gewinnung der entsprechenden 4-Arylaminonaphthalin-indolfarbstoffe X eignet sich die Umsetzung der Naphthochinon-anile mit Indoxyl schlecht. Ein großer Teil des letzteren wird zu Indigo oxydiert, von dem sich der gleichzeitig entstehende indigoide Farbstoff nur schwierig trennen

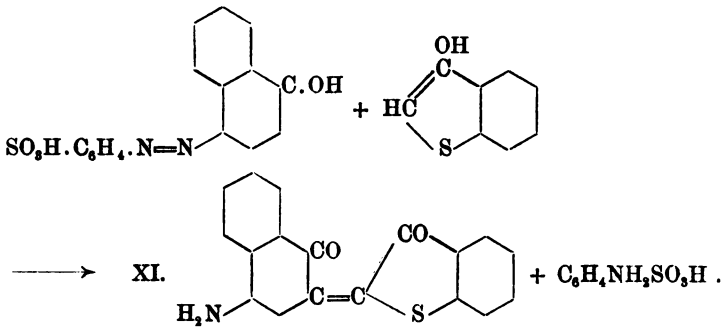
[1]) B. **39**, 1038 (1906).

Digitized by Google

läßt. Dagegen gelang die Darstellung letzterer in sehr glatter Reaktion durch Einwirkung von Isatinanilid auf 1,4-Arylaminonaphthole.



Die zweite neue Methode zur Darstellung indigoider Farbstoffe der Naphthalinreihe basiert auf der Umsetzung von α-Naphthol-p-Azofarbstoffen mit Oxythionaphthen, Indoxyl oder deren Substitutionsprodukten. Die Reaktion wurde von H. Th. Bucherer und M. P. Schmidt aufgefunden[1]); die Aufklärung ihres Verlaufs ist das Verdienst von M. P. Schmidt.[2]) Sie verläuft überraschend glatt schon beim Kochen der wäßrigen Lösungen von Oxythionaphthen z. B. mit Orange I; der α-Naphthol-p-azofarbstoff reagiert anscheinend als p-Naphthochinonhydrazon, das sich (unter Reduktion und Spaltung des Azorestes) Oxythionaphthen anlagert unter Bildung von p-Aminonaphthalinthionaphthenindigo:



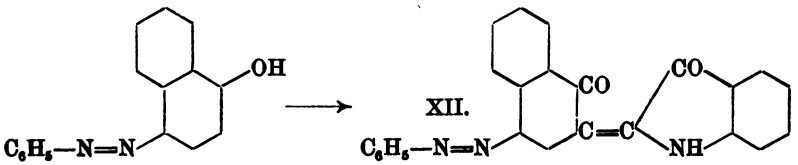
Das Verfahren ist auf zahlreiche substituierte α-Naphthol-p-Azofarbstoffe anwendbar, namentlich solche, welche Substituenten in den Stellungen 5, 6, 7 und 8 enthalten. Als Nebenprodukte entstehen bei Verwendung von Oxythionaphthen in kleineren, von Indoxyl in größeren Mengen, infolge der Oxydationswirkung des Azofarbstoffs, Thioindigo bzw. Indigo.

---

[1]) DRP. 229267, Kalle u. Co., Friedländer **10**, 530.
[2]) DRP. 282890, Kalle u. Co., Friedländer **12**, 274.

Digitized by Google

Die Trennung der indigoiden Aminofarbstoffe gelingt jedoch leicht auf Grund ihrer, wenn auch nur schwach ausgeprägten, basischen Eigenschaften; sie lösen sich in mäßig verdünnter Schwefelsäure und werden aus derselben durch Verdünnen mit Wasser unverändert wieder abgeschieden. Die Aminogruppe in ihnen läßt sich in normaler Weise acetylieren, benzoylieren usw., dagegen gelang es nicht, sie ohne Veränderung des Moleküls zu diazotieren und so indigoide Azofarbstoffe darzustellen. Dieses Ziel konnte indessen auf anderem Wege erreicht werden. Bei Einwirkung von Isatinanilid auf α-Naphthol-azobenzol[1]) bleibt die Azogruppe intakt und es entsteht, wie H. Th. Bucherer und M. P. Schmidt fanden, der indigoide Farbstoff XII,



der sich zunächst in normaler Weise verküpt, in der alkalischen Hydrosulfit-küpe aber leicht unter Aufspaltung der Azogruppe weiter reduziert wird.

Nach den vorstehend skizzierten Methoden ist die Synthese einer überaus großen Zahl neuer indigoider Farbstoffe leicht durchführbar. Wie zu erwarten, übt die Anwesenheit substituierender Gruppen einen Einfluß weniger auf das allgemeine Verhalten der Farbstoffe aus, als auf ihre Nuance. Bei den einfachsten Repräsentanten ist dieselbe blauviolett bis reinblau, kann aber durch Substitution namentlich stickstoffhaltiger Gruppen durch blauschwarz, grünschwarz bis schwarz vertieft werden. Verschiedene Verbindungen dieser Herkunft haben sich bereits in der Küpenfärberei eingebürgert. Die praktische Verwendbarkeit dieser Farbstoffe soll jedoch hier nicht berücksichtigt werden und ich beschränke mich nachstehend auf die typischen Repräsentanten und die wichtigsten Bildungsreaktionen.

---

[1]) Kalle u. Co., DRP. 245281, Friedländer 10, 531.

Digitized by Google

3-Oxy-1-naphthalin-2-thionaphthenindolignon (VI).[1])

Statt durch Umsetzung von β-Naphthochinon-4-sulfosäure läßt sich der Farbstoff auch aus β-Naphthochinon und Oxythionaphthen darstellen, wenn man beide Komponenten in verdünntem Alkohol löst, mit Soda schwach alkalisch macht und Luft durchleitet, wobei sich das Natronsalz in blauen Flocken ausscheidet. Der daraus mit Essigsäure erhältliche Farbstoff krystallisiert aus Nitrobenzol in braunvioletten Nadeln:

0,2578 g Subst.: 0,6913 g CO_2, 0,0809 g H_2O. — 0,3652 g Subst.: 0,2876 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{10}O_2S$	Ber.	C 70,55	H 3,29	S 10,8
	Gef.	„ 70,4	„ 3,38	„ 10,5.

Die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe geht außer aus der Bildung von Salzen aus der Überführbarkeit in eine leicht verseifbare *Acetyl*verbindung bei kurzem Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat hervor. Sie ist in Eisessig und Benzol ziemlich leicht löslich und krystallisiert daraus in braunroten Nadeln.

0,1490 g Subst.: 0,3769 g CO_2, 0,0490 g H_2O.

$C_{18}H_9O_2S—COCH_3$	Ber.	C 68,92	H 3,48	
	Gef.	„ 68,99	„ 3,68.	

Erwärmt man die rotviolette Lösung des Farbstoffs in Eisessig mit 1—2 Mol. Anilin, so färbt sie sich blau unter Abscheidung von Nädelchen, die nach dem Erkalten abfiltriert mit Eisessig und Alkohol gewaschen und aus heißem Nitrobenzol umkrystallisiert wurden.

0,1918 g Subst.: 0,5309 g CO_2, 0,0698 g H_2O.

$C_{24}H_{15}O_2NS$	Ber.	C 75,55	H 3,97	
	Gef.	„ 75,49	„ 4,07.	

Fast unlöslich in Alkohol, schwer in Eisessig und Xylol, leicht in heißem Nitrobenzol und Pyridin mit blauer Farbe, aus denen er in feinen schwarzblauen Nadeln krystallisiert.

Alkalisches Hydrosulfit löst zu einer gelben Küpe aus der Wolle und Baumwolle alkalisch gefärbt blau werden.

Wie mit Anilin reagiert der Oxylignonfarbstoff mit einer großen Zahl anderer primärer aromatischer Amine, wobei ebenfalls die Hydroxylgruppe durch —NHR ersetzt wird. Für die

[1]) Der entsprechende Indolfarbstoff ist nach obigem Verfahren, aus Naphthochinonsulfosäure und Indoxyl, schlecht erhältlich; er wurde schon früher durch Einwirkung von Isatinchlorid auf 1,2-Naphthohydrochinon gewonnen (P. Friedländer u. A. Bezdzik, Monatsh. 1909).

Digitized by Google

meist fast quantitativ verlaufende Reaktion mögen folgende Beispiele genügen.

3 g *Anthranilsäuremethylester* und 3 g Oxylignon werden in der genügenden Menge Eisessig gelöst und 1 Stunde gekocht; der gebildete blaue Farbstoff scheidet sich beim Erkalten fast vollständig aus und ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol analysenrein.

0,1180 g Subst.: 0,3055 g CO_2, 0,0424 g H_2O.

$C_{26}H_{17}O_4NS$	Ber.	C 71,04	H 3,9
	Gef.	„ 70,61	„ 4,02.

Nuance, Löslichkeit und Küpe sind dem Anilinderivat sehr ähnlich.

Die Umsetzung mit *freier Anthranilsäure* erfolgt nicht ganz so glatt wie mit deren Ester. Der direkt erhaltene Farbstoff enthält etwas rotgefärbte Verunreinigungen, die durch Auskochen mit Alkohol und wenig Tri- oder Di-chlorbenzol entfernt werden; er krystallisiert dann aus Nitrobenzol in verfilzten Nadeln.

0,2062 g Subst.: 0,5341 g CO_2, 0,0738 g H_2O.

$C_{25}H_{15}O_4NS$	Ber.	C 70,56	H 3,56
	Gef.	„ 70,64	„ 4,0 .

3 g *Aminoazobenzol* und 3 g Oxylignon werden 1 Stunde in Eisessiglösung gekocht und der ausgeschiedene Farbstoff nach dem Waschen mit heißem Alkohol zur Entfernung einer rot löslichen Verunreinigung zweimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert, in dem er kalt fast gar nicht, in der Hitze mit *reingrüner* Farbe löslich ist.

0,0878 g Subst.: 0,2401 g CO_2, 0,0315 g H_2O.

$C_{30}H_{19}O_2N_3S$	Ber.	C 74,2	H 3,95
	Gef.	„ 74,58	„ 4,01.

Eine Küpe des unveränderten Farbstoffs herzustellen, aus der Wolle grün gefärbt wird, gelingt nur bei sehr vorsichtiger Reduktion, da alkalisches Hydrosulfit außerordentlich leicht die Azogruppe aufspaltet.

4-Oxy-2-naphthalin-2-thionaphthenindigo (V).

Die Darstellung dieser Verbindung aus Oxythionaphthen und α-Naphthochinon(sulfosäure) erfolgt so völlig analog, wie die des Indolignonfarbstoffs aus β-Naphthochinonsulfosäure, daß von einer näheren Beschreibung abgesehen werden kann.

Der Farbstoff ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, auch in kaltem Nitrobenzol, fast unlöslich. Von heißem wird er mit rotvioletter Farbe aufgenommen und krystallisiert daraus in dunkeln Nädelchen.

0,1921 g Subst.: 0,4950 g CO_2, 0,0610 g H_2O.

$C_{18}H_{10}O_3S$	Ber.	C 70,55	H 3,29
	Gef.	„ 70,28	„ 3,55.

Digitized by Google

Pyridin löst mit grüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser nach blau umschlägt. Von H_2SO_4 wird er ohne Veränderung mit grüner Farbe aufgenommen, ebenso auch von Alkalien.

4-Amino-2-naphthalin-2-thionaphthenindigo (XI).

Eine wäßrige Lösung gleicher Mol. Orange I (Sulfanilsäure-azo-α-naphthol) und Oxythionaphthen (oder zweckmäßiger Oxythionaphthen-2-carbonsaures Natrium, das man durch Neutralisieren der wäßrigen Lösung einer Oxythionaphthenschmelze von bekanntem Gehalt darstellt) werden unter Zusatz von etwas Borax so lange gekocht, bis keine Zunahme der Farbstoffbildung mehr zu bemerken ist. Das in schwarzblauen Flocken sich ausscheidende Reaktionsprodukt enthält stets kleine Mengen Thioindigo, von denen es aber nach Auswaschen und Trocknen leicht in folgender Weise getrennt werden kann. Man löst bei etwa 70° in der ausreichenden Menge Nitrobenzol und schüttelt die warme Lösung mit warmer Schwefelsäure von 60° Bé, bis die Nitrobenzolschicht rein rot erscheint. Das in Lösung gehende Sulfat des Aminofarbstoffs wird schon durch Verdünnen mit viel Wasser dissoziiert; der sich vollständig abscheidende Farbstoff wird säurefrei gewaschen und nach dem Trocknen aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

0,2030 g Subst.: 0,5247 g CO_2, 0,0676 g H_2O. — 0,3561 g Subst.: 0,2700 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{11}O_2NS$	Ber.	C 70,82	H 3,61	S 10,49
	Gef.	„ 70,5	„ 3,7	„ 10,4 .

Die basischen Eigenschaften der Aminogruppe treten nur in der Löslichkeit des Farbstoffs in starker Schwefelsäure (60° Bé) hervor; dagegen gelingt es leicht, sie durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid zu acetylieren. Die zunächst blaue Lösung schlägt schnell nach rotviolett um, und der acetylierte Farbstoff scheidet sich in dunkelvioletten Nädelchen aus, die in den gebräuchlichen niedriger siedenden Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind.

0,2002 g Subst.: 0,5102 g CO_2, 0,0813 g H_2O.

$C_{20}H_{13}O_3NS$	Ber.	C 69,19	H 3,74.
	Gef.	„ 69,5	„ 3,9 .

Die Lösung in (warmem) Benzol zeigt einen Absorptionsstreifen mit dem Maximum bei etwa 600 λ. Der Farbstoff besitzt im allgemeinen die Eigenschaften dieser Gruppe und weicht nur in einer Hinsicht etwas ab. Alkalisches Hydrosulfit löst mit schwach gelber Farbe, aber die Lösung

Digitized by Google

ist keine Küpe wie die des Aminofarbstoffs. Essigsäure fällt daraus das Reduktionsprodukt, das aus Alkohol oder Eisessig in farblosen, in Alkali luftbeständig löslichen Nädelchen krystallisiert. Man erhält aber den indigoiden Farbstoff quantitativ in krystallisierter Form zurück, wenn man zu der essigsauren, mit etwas Salzsäure versetzten Lösung, Eisenchlorid zugibt. Die Differenz in der Autoxydationsfähigkeit der alkalilöslichen Hydroderivate der indigoiden Amino- und Acetamino-Farbstoffe sind nicht größer, als die des 1,4-Amino- und Acetaminonaphthols.

4-Aryl-amino-2-naphthalin-2-thionaphthenindigo.

Die Darstellung dieser schönen Küpenfarbstoffe erfolgt durch Umsetzung der verschiedenen *Naphthochinonanile* mit Oxythionaphthen. Das einfachste Chinonanil läßt sich bequem durch folgende kleine Modifikation der v. Eulerschen Angaben gewinnen.

Molekulare Mengen α-Naphthol und Nitrosobenzol werden in Alkohol gelöst, mit etwas wäßrigem Ammoniak versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur in einer offenen Schale einige Stunden sich selbst überlassen, bis keine Vertiefung der schnell eintretenden bräunlichroten Farbe mehr zu beobachten ist. Das sich beim Verdunsten des Alkohols in sehr glatter Ausbeute ausscheidende Naphthochinonanil wird durch Verdampfen seiner ätherischen filtrierten Lösung in millimeterdicken schön ausgebildeten Tafeln vom Schmelzp. 104° erhalten.

Nach einem anderen Verfahren, das namentlich für die Darstellung von *substituierten* Naphthochinonanilen geeignet ist, geht man vom *Naphthohydrochinon* aus und verfährt in folgender Weise:

α-Naphthohydrochinon wird mit der 3fachen Menge Anilin etwa 10 Minuten bis nahe zum Sieden erhitzt und das Reaktionsgemisch hierauf in überschüssige, nicht zu verdünnte Salzsäure gegossen, so daß Anilin in Lösung bleibt, während sich das fast quantitativ gebildete salzsaure 1,4-Phenylamino-naphthol als feste krystallinische Masse abscheidet. Das Salz dissoziiert bereits beim Behandeln mit Wasser. Man löst in verdünnter Natronlauge unter Zusatz von etwas Hydrosulfit und scheidet aus der filtrierten farblosen Lösung das freie 4-Phenylamino-1-naphthol durch Ansäuern mit Essigsäure aus. Durch Umkrystallisieren der zunächst etwas harzigen leicht oxydablen Verbindung aus niedrig siedendem Ligroin (50 bis 60°) gewinnt man sie in weißen Nädelchen vom Schmelzp. 89—90°, die in Wasser fast unlöslich, in Ligroin und Schwefelkohlenstoff schwer löslich sind und von Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform leicht aufgenommen werden.

0,1150 g Subst.: 0,3436 g CO_2, 0,058 g H_2O.

$C_{16}H_{13}ON$	Ber.	C 81,70	H 5,53
	Gef.	„ 81,5	„ 5,6 .

Digitized by Google

Aus der nicht zu verdünnten Lösung in Natronlauge scheidet konz. Lauge oder Kochsalz ein Natronsalz in flimmernden Blättchen aus, dessen Lösung sich an der Luft küpenartig mit einer ziegelroten Blume bedeckt. Die hierbei entstehende Verbindung scheidet sich momentan auch auf Zusatz von Ferricyankalium aus. Sie krystallisiert aus Äther in dicken roten Tafeln vom Schmelzp. 104° und erwies sich als identisch mit dem Naphthochinonanil von **Euler**.

0,3251 g Subst.: 0,9771 g CO_2, 0,1415 g H_2O.

$C_{16}H_{11}ON$	Ber.	C 82,40	H 4,72
	Gef.	„ 82,45	„ 4,86.

In alkoholischer Lösung wird Phenylaminonaphthol auf Zusatz von Natronlauge und Dimethylsulfat bei gelindem Erwärmen glatt methyliert. Der alkaliunlösliche beständige *Methyläther* krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 189°.

0,2576 g Subst.: 0,7727 g CO_2, 0,1409 g H_2O. — 0,1036 g Subst.: 5,1 ccm N (19°, 751 mm).

$C_{17}H_{15}ON$	Ber.	C 81,93	H 6,02	N 5,62
	Gef.	„ 82,10	„ 6,14	„ 5,56.

Wie Anilin reagieren mit α-Naphthohydrochinon eine große Anzahl anderer primärer Amine der aromatischen Reihe. So wurde mit *p-Chloranilin* das 4-p-*Chlorphenylamino-1-naphthol* erhalten, das aus Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 96° krystallisiert und sich in seinen Reaktionen dem Anilinderivat durchaus anschließt.

0,1108 g Subst.: 5,1 ccm N (22°, 754 mm).

$C_{16}H_{12}ONCl$ Ber. N 5,23 Gef. N 5,27.

Sein *o-Methyläther* bildet farblose Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 125°.

0,0985 g Subst.: 4,3 ccm N (20°, 752 mm). — 0,2725 g Subst. 0,1356 g AgCl.

$C_{17}H_{14}ONCl$	Ber.	N 4,9	Cl 12,49
	Gef.	„ 4,92	„ 12,31.

Die Farbstoffbildung aus den Naphthochinonanilen und Oxythionaphthen verläuft bequem und mit sehr guter Ausbeute beim Erhitzen der Lösungen beider Komponenten in Eisessig unter Luftzutritt, wobei sich die schwer löslichen Farbstoffe fast vollständig in krystallisierter Form abscheiden. So wurden aus 10 g Naphthochinonanil und 3,2 g Oxythionaphthen nach dem Umkrystallisieren des direkt in dunkelblauen Nädelchen ausgeschiedenen Rohprodukts aus Nitrobenzol 9,5 g Farbstoff

Digitized by Google

erhalten, der nach Analyse und Eigenschaften als *Phenylaminonaphthalin-thionaphthenindigo* anzusprechen ist.

0,4308 g Subst.: 14,3 ccm N (22°, 753 mm). — 0,1710 g Subst.: 0,1062 g $BaSO_4$.

$C_{24}H_{15}O_2NS$ Ber. N 3,67 S 8,40
Gef. „ 3,72 „ 8,52.

Phenylaminonaphthalin-2-indolindigo wird in sehr guter Ausbeute erhalten, wenn man *Isatinanilid* auf 1,4-Phenylaminonaphthol zur Einwirkung bringt. Beim Erwärmen einer Lösung gleicher Moleküle in Essigsäureanhydrid färbt sich die zunächst rotbraune Flüssigkeit grün und erstarrt schnell zu einem Brei feiner blauer Nädelchen, die nach dem Absaugen aus Eisessig umkrystallisiert wurden.

0,3766 g Subst.: 8,8 ccm N (16°, 747 mm).

$C_{24}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 7,69 Gef. 7,72.

Analoge Farbstoffe von sehr ähnlichen Eigenschaften entstehen aus substituierten Phenylaminonaphtholen und Isatinanilid. Das Produkt aus p-Chlorphenylaminonaphthol ist etwas schwerer löslich als das unsubstituierte und liefert etwas blaustichigere Ausfärbungen.

0,1250 g Subst.: 7,6 ccm N (16°, 747 mm).

$C_{24}H_{15}O_2ClN_2$ Ber N 7,03 Gef. N 6,93

Über Pseudo-glucal und Dihydro-pseudoglucal.[1])

10. Mitteilung über die ungesättigten Reduktionsprodukte der Zuckerarten;

von *Max Bergmann.*

Mit 1 Figur im Text.

[Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Lederforschung, Dresden.]

(Eingelaufen am 8. April 1925.)

Emil Fischer, der Entdecker des Triacetylglucal, hat schon auf seine merkwürdige Unbeständigkeit hingewiesen und

[1]) Dem Japanausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft spreche ich für die Gewährung von Mitteln zur Ausführung dieser Untersuchung meinen besten Dank aus.

Fräulein Charlotte Witte bin ich für ihre eifrige und sehr geschickte Hilfe bei den Versuchen sehr zu Dank verpflichtet.

Digitized by Google

gezeigt, daß es bereits beim kurzen Kochen mit Wasser *eines* von seinen drei Acetylen (vgl. unten Formel I) abspaltet. Dabei mußte Fischer unentschieden lassen, ob das gebildete Diacetat noch ein Derivat des Glucal selber ist oder eines isomeren Umwandlungsproduktes. Das Diacetat addierte nach Fischers Feststellung zwei Atome Brom, schien also noch ebenso wie Triacetylglucal eine Doppelbindung zu enthalten. Um so mehr fiel auf, daß es bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr nicht zwei, sondern vier Atome Wasserstoff aufnahm, daß aber das Hydrierungsprodukt noch starke Färbung mit fuchsinschwefliger Säure gab und Fehlingsche Lösung reduzierte.

Zwar habe ich schon vor einiger Zeit die Vermutung ausgesprochen, daß die Wasserkochung des Triacetylglucals mit einer Umlagerung des Glucalkernes verbunden sei, und habe darum das dabei gebildete Diacetat als Diacetyl-*pseudoglucal* bezeichnet. Aber erst jetzt kann ich diese Umwandlung strukturell aufklären und mit den eigentümlichen Hydrierungsbefunden Fischers einigermaßen in Einklang bringen.

Die Aufnahme von Wasserstoff durch Diacetyl-pseudo-glucal verläuft verschieden, je nachdem, ob man als Katalysator Platin oder Palladium verwendet. Mit Palladium geht sie in zwei Stufen. Als ich nämlich in alkoholischer Lösung mit trägerlosem Palladiummohr hydrierte, das nach der Vorschrift von R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz[1]) aus dem Chlorür mit Formaldehyd und Alkali abgeschieden war, blieb die Wasserstoffaufnahme meist bei 2 Atomen stehen. Aber dieses *Dihydro-pseudoglucal-diacetat* nahm in Eisessig mit Palladiummohr, das aus dem Chlorür durch Alkaliformiat nach der modifizierten Wielandschen Vorschrift[2]) bereitet war, ziemlich rasch weitere 2 Wasserstoffatome auf. So entstand ein *Tetrahydro-pseudoglucal-diacetat*, das Fehlingsche Lösung nicht mehr reduzierte und fuchsinschweflige Säure im Gegensatz zum Dihydroprodukt auch nicht mehr rot färbte. Über die Produkte der Platinkatalyse, unter denen zunächst wieder das schon oben erwähnte Dihydro-pseudoglucal-diacetat auftritt, werde ich bei späterer Gelegenheit mehr berichten.

---

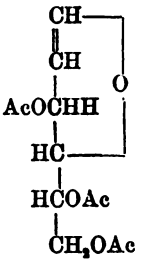
[1]) B. 54, 123 (1921).

[2]) B. 45, 489 (1912); vgl. auch Tausz u. Putnoky, B. 52, 1576 (1919).

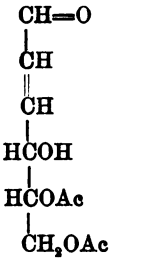
Digitized by Google

Das Dihydro-pseudoglucal-diacetat habe ich krystallisiert erhalten. Es liefert mit Orthoameisensäureäthylester ein *Äthyl-cycloacetal*, enthält also eine Carbonylgruppe. Diese ist aldehydisch, denn fuchsinschweflige Säure wird stark gerötet und in alkalischer Lösung werden rasch 2 Atome Jod verbraucht. Da der Aldehyd auch nach Abspaltung der Acetyle Fehlingsche Lösung nicht reduziert[1]), trägt er kein Hydroxyl neben der Aldehydgruppe, d. h. die Wasserstoffanlagerung hat die beiden Kohlenstoffatome neben der Aldehydgruppe betroffen. Ich gebe darum dem Diacetyl-dihydro-pseudoglucal die Formel III, seinem Cycloacetal die Formel IV. Das zugrunde liegende acetylfreie Dihydro-pseudoglucal, das ich noch nicht ganz rein erhalten habe und darum erst später beschreiben werde, ist nach Formel VII eine *2,3-Bisdesoxy-d-glucose*.

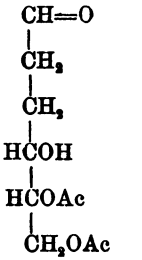
I[2])



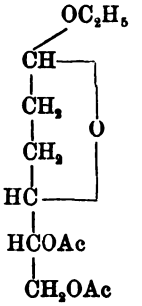
II



III



IV



(Ac = $COCH_3$)

[1]) Im Gegensatz zur Dihydroverbindung reduziert das Pseudoglucal-diacetat — Fischers Diacetylglucal — Fehlingsche Lösung kräftig. Vgl. E. Fischer, B. 47, 202 (1914).

[2]) In dieser und den folgenden Formeln, soweit sie cyclisch sind, ist die Spannweite der Sauerstoffbrücke noch unsicher. Sie könnte auch vom Kohlenstoffatom 1 (oben) nach 5, vielleicht sogar nach 6 reichen. Bei den Acetylverbindungen müßte dann auch der eine Acetylrest an anderer Stelle sitzen. Ich habe wegen dieser Unsicherheit die nicht acetalisierten Oxyaldehyde und ihre Derivate lieber acyclisch formuliert, obwohl bei solchen Oxyaldehyden cyclische Formen im allgemeinen überwiegen. Wie früher ausdrücklich betont (Bergmann u. Miekeley, B. 55, 1402 [1922]), ist auch für das Glucal die 1,4-Struktur der Sauerstoffbrücke nicht über jeden Zweifel erhaben. Und die Vorsicht gebietet darauf hinzuweisen, daß der Ring beim Glucal und den Pseudoglucal-Derivaten keineswegs derselbe zu sein braucht. Bei der Wasserkochung des Triacetylglucals z. B. könnte

Digitized by Google

Durch diese Versuche wird auch für das Diacetylpseudoglucal die Formel II des *Diacetats* einer *2,3-Bisdesoxy-glucoen-(2,3)-ose* (VIII) sichergestellt.[1])

Auf dem Umweg über das Glucal haben wir aus dem Traubenzucker (V) in früheren Versuchen[2]) neben der Aldehydgruppe erst *ein* Hydroxyl (VI) entfernt und jetzt konnten wir sogar die *beiden benachbarten* Hydroxyle (VII) beseitigen; und im Pseudoglucal (VIII) liegt an der Stelle der beiden entfernten Hydroxyle eine Doppelbindung. Auf diese Weise ist eine Reihe von Desoxyzuckern zugänglich geworden, welche die erstrebte[3]) Gelegenheit bieten, das feinere Zusammenwirken von Hydroxylen und Sauerstoffring bzw. von Hydroxylen und benachbartem Carbonyl in der charakteristischen Gruppe der Zucker auf experimenteller Basis zu studieren:

V	VI	VII	VIII
CHO	CHO	CHO	CHO
HCOH	CH_2	CH_2	CH
HOCH	HOCH	CH_2	CH
HCOH	HCOH	HCOH	HCOH
HCOH	HCOH	HCOH	HCOH
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
d-Glucose	d-Glucodesose [2-Desoxy-d-glucose]	Dihydro-pseudoglucal-[2,3-Bisdesoxy-d-glucose][4])	Pseudoglucal [2,3-Bisdesoxy-d-glucoen-(2,3)-ose][4])

Den Vergleich dieser Zucker und Desoxyzucker habe ich zunächst an ihren glucosidartigen Cycloacetalen durchgeführt.

---

nach zahlreichen neueren Erfahrungen auf anderen Gebieten gleichzeitig Ringänderung und Acylverschiebung stattfinden. Immerhin scheint mir, solange die definitive Entscheidung nicht gefallen ist, der Furanring für viele von diesen Stoffen am wahrscheinlichsten zu sein.

[1]) Der Name „Gluco-enose" soll ähnlich, wie es K. Freudenberg u. F. Brauns (B. 55, 3235 [1922]) vorschlugen, andeuten, daß in die Kette der Glucose eine Doppelbindung eingetreten ist.

[2]) M. Bergmann, H. Schotte u. W. Leschinsky, B. 55, 158 (1922) und B. 56, 1052 (1923).

[3]) Vgl. B. 55, 158 (1922).

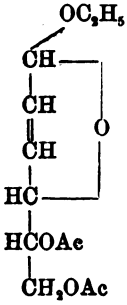
[4]) Pseudoglucal und Dihydro-pseudoglucal sind vorerst nur in Form von Derivaten rein gewonnen worden.

Digitized by Google

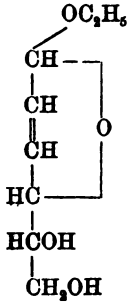
Die Äthylcycloacetale vom Pseudoglucal und Dihydropseudoglucal sind auf folgenden Wegen zugänglich geworden:

Aus dem Diacetyl-pseudoglucal (s. o. II) konnte ich mit orthoameisensaurem Äthyl das acetylierte Cycloacetal IX (siehe unten) und weiterhin durch Abspaltung der Acetyle mit Barytwasser das Pseudoglucal-äthylcycloacetal X bereiten. Seine katalytische Hydrierung in Gegenwart von *Palladium oder auch von Platinmohr* gab ein Dihydropseudoglucal-äthylcycloacetal (XI) vom Schmelzp. 72° und $[\alpha]_D = +\ 137{,}3°$ in Wasser und $[\alpha]_D = +\ 156°$ in Äthylalkohol. Ich nenne es noch spezieller „α-Form" zum Unterschied von einem isomeren Cycloacetal des Dihydropseudoglucals, das nach links dreht und von dem sogleich die Rede sein wird. Das Cycloacetal des Pseudoglucals und das α-Cycloacetal des Dihydropseudoglucals sind gut krystallisiert und zweifellos homogen.

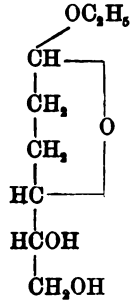
IX



X



XI

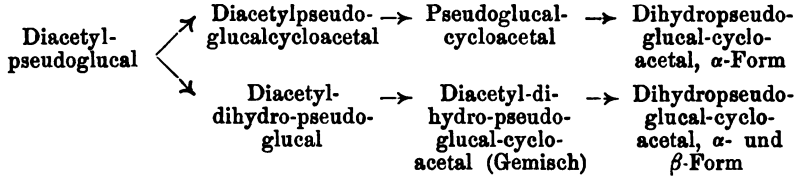


Weniger einheitlich verläuft die Überführung des Diacetylpseudoglucals in Dihydropseudoglucal-äthylcycloacetal, wenn man die Reihenfolge von Hydrierung und Acetalisierung umkehrt. Ich habe weiter oben schon geschildert, wie ich Diacetylpseudoglucal in sein Dihydroprodukt verwandelt und dieses mit Orthoameisenester in sein Äthylcycloacetal verwandelt habe. Hier brauchte ich nur die beiden Acetyle zu entfernen, um ebenfalls ein krystallisiertes Dihydropseudoglucaläthylcycloacetal zu erhalten. Aber es war ein Gemisch, aus dem ich 2 Isomere in reinem Zustand abscheiden konnte. Das eine war nach Drehung, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identisch mit der oben schon beschriebenen α-Form. Das

Digitized by Google

andere — es sei β-Form genannt — zeigte in Wasser $[\alpha]_D = -28^0$ und einen Schmelzpunkt von 95°.

Die Entstehung der beiden Isomeren erkläre ich mir so, daß schon bei der Acetalisierung des Diacetyl-dihydropseudoglucals, das selbst einheitlich zu sein scheint, mit Orthoameisenester ein Gemisch von acetylierten Acetalen entsteht; denn das acetylierte Dihydroacetal ist ölig und gibt darum keine Garantie für Einheitlichkeit. Ferner zeigt es eine viel niedrigere spezifische Drehung (+ 47,5°) als jenes Diacetat (+ 117,9°), das ich aus dem reinen α-Dihydropseudoglucal-cycloacetal mit Essigsäureanhydrid und Pyridin erhielt und durch Acetylabspaltung mit Baryt wieder in reines α-Acetal zurückverwandeln konnte. Folgende Übersicht möge den Arbeitsgang veranschaulichen:

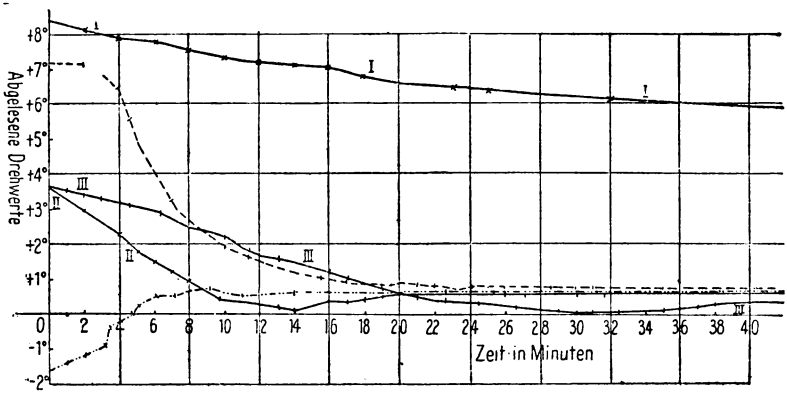


Durch diese zweifachen Beziehungen ist die erwünschte Sicherheit gegeben, daß der Weg vom Acetat des Pseudoglucals zu den Cycloacetalen des Pseudoglucals und Dihydropseudoglucals nicht durch unkontrollierbare Umlagerungen verwirrt wird. Bei der übergroßen Umlagerungstendenz des Pseudoglucals, von der ich weiter unten sprechen werde, wäre eine solche Befürchtung keineswegs übertrieben.

Die Cycloacetale des Pseudoglucals und des Dihydropseudoglucals zeichnen sich vor den Cycloacetalen des Traubenzuckers, den Glucosiden, durch eminente hydrolytische Empfindlichkeit aus. Einige bei 96° erhaltene Vergleichsversuche sind in den vorstehenden Kurven wiedergegeben.

Die Kurven zeigen, daß das α-Äthylcycloacetal des Dihydropseudoglucals beim Erhitzen mit $^n/_{1000}$-Salzsäure auf 96° schon in 20 Minuten den Endwert der Drehung erreicht. Ähnlich verhält sich die β-Form, die noch etwas leichter zerfällt. Und das Äthylcycloacetal des Pseudoglucals erreicht sogar mit

Digitized by Google



I I α-Methylglucosid mit $^n/_1$-HCl.

II II Pseudoglucal-äthylcycloacetal mit $^n/_{10000}$-HCl.

III III „ „ mit Wasser.

-------- α-Dihydropseudoglucal-äthylcycloacetal mit $^n/_{1000}$-HCl.

–·–·–·– β- „ „ mit $^n/_{1000}$-HCl.

Die Kurven geben die abgelesenen Drehwerte von etwa 5-procentigen Lösungen bei 96° wieder.

$^n/_{10000}$-Salzsäure, ja sogar mit reinem Wasser[1]) den Endwert in einer ähnlichen Zeit. Im Gegensatz dazu braucht α-Methylglucosid mit n-Salzsäure bei 96° über 3 Stunden, um den Endwert der Drehung zu erreichen. Die Drehungskurve ist darum in obiger Tafel nur zum Teil wiedergegeben. Zwischen den Acetalen der Glucose und der 2,3-Bisdesoxy-glucose stehen nach unseren früheren Beobachtungen das α- und das β-Methylcycloacetal der 2-Desoxyglucose, die bei etwa der gleichen Temperatur (100°) von $^n/_{100}$-Salzsäure in $^3/_4$—1 Stunde völlig gespalten werden.

Ganz in Übereinstimmung mit dieser Feststellung stehen unsere früheren Befunde an den Cycloacetalen zweier Oxyketone, des Acetobutylalkohols

$$CH_3(OH).CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3$$

[1]) Die hier mitgeteilten Spaltungsversuche sind wahrscheinlich nur Annäherungswerte, weil bei der großen Verdünnung der benutzten Säuren trotz aller Vorsichtsmaßregeln der Einfluß des Gefäßmaterials ein beträchtlicher sein muß. Um den Vergleich mit den *Methyl*glucosiden usw. noch vollständiger zu gestalten, will ich baldmöglichst die Versuche mit den *Methyl*cycloacetalen wiederholen und dann auch die Wasserstoffionenkonzentration der Versuchslösungen genau messen.

Digitized by Google

und des Oxyacetobutylalkohols

$$CH_3(OH).CH_2.CH_2.CH(OH).CO.CH_3.$$

Während das Methylcycloacetal des letzteren:

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH(OH).C(OCH_3).CH_3$$
$$\text{└——————O——————┘}$$

von $^n/_{100}$-Salzsäure bei 0° in 30 Minuten nur zu 23 Proc. gespalten wurde, war das hydroxylärmere Cycloacetal

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.C(OCH_3).CH_3$$
$$\text{└——————O——————┘}$$

von $^n/_{1000}$-Säure, also einer zehnfach verdünnteren Säure, bei derselben Temperatur in 5 Minuten schon zu 84 Proc. gespalten und selbst von $^n/_{3000}$-Säure bei 0° in 30 Minuten auch noch zu 49 Proc. Aber der Unterschied ist doch bei den Cycloacetalen der Glucose und der Desoxyglucosen viel ausgeprägter.

Wir finden die reaktionserleichternde Wirkung der Entfernung von Hydroxylen wieder, wenn wir die Erscheinung der Mutarotation bei der *Glucose*, der *2-Desoxyglucose* und dem *Diacetat der 2,3-Bisdesoxyglucose* vergleichen. Während α- und β-Glucose in wäßriger Lösung die bekannte Änderung des Drehungsvermögens zeigen, welche nach vielen Stunden in beiden Fällen zu demselben Gleichgewicht führt, haben wir schon früher bei den wäßrigen Lösungen der 2-Desoxyglucose vergeblich nach dieser Erscheinung gesucht. Obwohl von diesem Desoxyzucker auch zwei verschiedene Formen bekannt wurden, die — α- und β-Glucose vergleichbar — in Pyridin ganz verschieden drehten, war das Drehungsvermögen in Wasser für beide Formen völlig gleich und konstant. Wir haben die Erscheinung damals dahin aufklären können, daß die stereochemische Umwandlung der beteiligten Gruppen bei wäßrigen Lösungen der 2-Desoxyglucose so schnell verläuft, daß man praktisch nur die Enddrehung der Gleichgewichtsform zu beobachten bekommt. Es ist nun bedeutsam, daß auch beim Diacetat der 2,3-Bisdesoxyglucose, trotzdem die Acetyle nicht in der Aldehydgruppe sitzen, wiederum keinerlei Mutarotation in wäßriger Lösung zu beobachten ist, während in Pyridin eine verhältnismäßig rasche Abnahme der Drehung von $[\alpha]_D = +116{,}7°$ bis $[\alpha]_D = +77{,}5°$ zu beobachten ist. Also

Digitized by Google

ist auch hier der Ablauf der Mutarotation in Wasser zu rasch, um beobachtet zu werden.

Für die Erscheinungen der Glucosidspaltung und der Mutarotation bilden also das Hydroxyl am Kohlenstoff 3 und das am Kohlenstoff 2 des Traubenzuckers reaktionskinetisch starke Hemmnisse. Aus diesen Vergleichen ergibt sich die wichtige Folgerung, daß die Hydroxyle im Kohlenstoff–Sauerstoff-Cyclus der natürlichen Zucker und Glucoside eine stark ausgesprochene stabilisierende Wirkung auf die Acetalbindungen der Zucker und Glucoside ausüben. Mit der successiven Entfernung der Hydroxyle von den Ringkohlenstoffatomen neben der acetalisierten Carbonylgruppe steigt die Spaltbarkeit, und die große Empfindlichkeit der Cycloacetalgruppe kommt mehr und mehr zum Vorschein. Diese Feststellung scheint mir nicht ohne Bedeutung für das Verständnis der Wirkung glucosidspaltender Enzyme. Wir wissen, daß die Hydroxyle der Glucoside notwendig sind für die Wirkung der Enzyme und dürfen annehmen, daß sie zu deren Bindung dienen. Ich vermute, daß die Verbindung des Enzyms mit den Hydroxylen von der Art ist, daß sie der präparativen Entfernung der Hydroxyle in unseren Versuchen ähnlich wirkt und die hydrolytische Empfindlichkeit der glucosidischen Acetalgruppe wieder zum Vorschein bringt und wahrscheinlich sogar verstärkt, die durch die freien Hydroxyle im Cycloacetalring verdeckt war. *Damit wäre die auflockernde Wirkung der glucosidspaltenden Enzyme mit einer Verschiebung des intramolekularen Affinitätsausgleichs im Sinne einer Erhöhung der Reaktionsmöglichkeit einzelner Molekülteile erklärt.*

Wenn in unseren Beispielen die Mutarotation in wäßriger Lösung besonders rasch verläuft, so darf man daraus doch nicht schließen, daß die Mutarotation durch eine hydrolytische Spaltung des Sauerstoffringes zustande kommt und nur auf diese Weise zustande kommen kann. Denn tatsächlich findet auch Mutarotation in wasserfreiem Pyridin und in absoluten Alkoholen statt. Wenn wir früher[1]) die Annahme ausgesprochen haben, daß der unverkennbare Einfluß des Lösungsmittels mit einer Anlagerung an die Sauerstoffbrücke des Zuckers zusammenhängt, so muß ich doch ausdrücklich darauf hinweisen, daß

[1]) Bergmann, Schotte, Leschinsky, B. 56, 1054 (1923).

Digitized by Google

diese *Anlagerung* keineswegs zu einer *Spaltung* des Sauerstoffringes zu führen braucht. Bei Pyridin wäre eine solche Spaltung durch Anlagerung kaum möglich und bei Methyl- oder Äthylalkohol müßte eine Spaltung des Ringes durch Alkoholanlagerung wenigstens teilweise zur Abspaltung von Wasser und weiterhin zu mehr oder minder vollständiger Glucosidbildung führen. Tatsächlich sind aber bei Mutarotation in Alkoholen bisher nie Alkylglucoside oder sonstwie alkylierte Zucker beobachtet worden. Vorerst scheint mir darum die Ansicht von Jacobson-Stelzner[1]), welche die Mutarotation mit der Wanderung eines Wasserstoffatoms im Zucker unter wechselseitigem Übergang von Oxo- und Cycloform des Zuckers ineinander erklären, zur summarischen Beschreibung der strukturellen Vorgänge am besten geeignet, wenn sie auch zweifellos die Rolle der Lösungsmittel zu wenig berücksichtigt und in diesem Sinne erweitert werden muß.

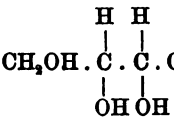
Trotz der großen hydrolytischen Empfindlichkeit der Cycloacetale des Pseudoglucals und des Dihydropseudoglucals habe ich bei der Säurehydrolyse doch weder das freie Pseudoglucal noch sein Dihydroprodukt aufgefunden, weil beide unter den Versuchsbedingungen sofort weiter umgewandelt werden. Diese Umwandlungen finden in den weiter oben wiedergegebenen Spaltungskurven besonders beim Pseudoglucal-acetal ihren Ausdruck; denn die Drehwerte fallen von ihrem hohen Anfangswert zunächst erheblich unter den Endwert. Ich werde über diese Umwandlungen bald mehr berichten, will aber schon jetzt auf einen charakteristischen Unterschied im Verhalten des Pseudoglucals und des Dihydropseudoglucals unter dem Einfluß von Säuren hinweisen. Die Zersetzung des Pseudoglucals und seiner Derivate führt, wenn die Säure nicht zu verdünnt ist (z. B. wirkt schon $^{n}/_{100}$-Säure), zu dunkel gefärbten amorphen Zersetzungsprodukten, ähnlich wie bei Glucalen und 2-Desoxyzuckern. Nicht so beim Dihydropseudoglucal, dessen Cycloacetal z. B. beim Kochen mit n-Salzsäure nur recht wenig verfärbt wird und keine amorphen Zersetzungsprodukte abscheidet. Man kann diesen Umstand zu einer analytischen

[1]) Meyer-Jacobson, Lehrb. d. organ. Chemie. 2. Aufl., Bd. 1, Teil 2, S. 915.

Digitized by Google

Unterscheidung von Glucalen, Pseudoglucalen und 2-Desoxyzuckern einerseits und Zuckern und 2,3-Desoxyzuckern andererseits benutzen. Z. B. geben die natürliche Digitoxose und unsere synthetische Rhamnodesose[1]), die beide als 2,6-Desoxyhexosen sich den 2-Desoxyzuckern ähnlich verhalten, beim Unterschichten ihrer wäßrigen Lösungen mit konzentrierter Schwefelsäure an der Berührungsstelle dunkle Farbringe und Fällungen. Dagegen bleiben bei dem isomeren Dihydropseudoglucal (2,3-Desoxyhexose), die in Form ihres Cycloacetals und Diacetats untersucht wurde, Färbung und Fällung gänzlich aus.

Weiter oben war davon die Rede, daß durch weitere Palladiumhydrierung des Dihydropseudoglucal-diacetats ein Tetrahydroprodukt entsteht. Da dieses weder Fehlingsche Lösung reduziert, noch fuchsinschweflige Säure rötet, noch in alkalischer Lösung bei der üblichen Aldehydbestimmung Jod verbraucht, so kann kein Zweifel sein, daß bei seiner Entstehung die Aldehydgruppe der Dihydroverbindung zu einer primären Alkoholgruppe reduziert ist. Das Tetrahydro-pseudoglucal-diacetat ist also das Diacetat des folgenden Hexantetrols:



Zum Schluß erwähne ich noch die Beobachtung, daß bei der Behandlung des Diacetyl-dihydro-pseudoglucals mit methylalkoholischem Ammoniak in großer Menge eine Verbindung $C_{12}H_{23}O_6N$ entsteht. Man hat sich dieselbe als disaccharidartig gebauten Äther nach Art der Trehalose vorzustellen, in welchem eine von den drei Sauerstoffbrücken durch die Iminogruppe ersetzt ist. Ich nenne die Verbindung darum Bis-(dihydro-pseudoglucalyl)-imin. Ihre Bildung entspricht ganz der Entstehung einer Iminobiose aus den Pentacetylglucosen mit Ammoniak.[2])

Versuche.

Äthylcycloacetal des Pseudoglucals.

Diacetat (IX): 20 g Triacetylglucal werden unter häufigem Schütteln mit der 20fachen Wassermenge 15 Minuten rück-

[1]) M. Bergmann u. St. Ludewig, A. **434**, 106 (1923).

[2]) Vgl. I. C. Irvine, R. F. Thomson u. C. S. Garrett, Journ. Chem. Soc. London **103**, 238 (1913).

Digitized by Google

fließend gekocht, wobei eine klare, kaum gefärbte Flüssigkeit entsteht. Man verdampft das Ganze ohne weitere Reinigung unter geringem Druck und trocknet den sirupösen Rückstand, der in der Hauptsache Diacetyl-pseudoglucal ist, einige Zeit bei 20° im hohen Vakuum.[1]) Nun kocht man zur Acetalisierung mit 12,5 g orthoameisensaurem Äthyl und 20 ccm wasserfreiem Äthylalkohol unter Zusatz von 0,1 g Salmiak während 30 Minuten. Dabei tritt geringe Braunfärbung ein. Statt zu erwärmen, kann man auch einige Tage bei Zimmertemperatur aufbewahren. Beim erneuten Eindampfen der klar filtrierten Flüssigkeit unter geringem Druck tritt meist am Schluß spontan Krystallisation ein. Man kann nun den krystallisierten Anteil direkt durch Aufnehmen in 30 ccm absolutem Alkohol, Abkühlen auf 0° und Versetzen mit 40 ccm Wasser abscheiden. Ausbeute bis zu 7,8 g. Dabei geht aber naturgemäß das nichtkrystallisierte Isomerengemisch verloren. Will man dieses mitgewinnen, so unterwirft man, ohne erst aus Alkohol zu krystallisieren, alles zusammen der Destillation. Unter 1 mm gehen die Acetale ganz farblos gegen 130° Innentemperatur über. 10 g. Das Destillat krystallisiert zum größten Teil. Auch hier scheidet man die Hauptmenge (6—7 g) der Krystalle durch Aufnehmen in heißem Alkohol und Versetzen mit Wasser ab.

Das krystallisierte Diacetyl-acetal war nach zweimaligem Umlösen aus verdünntem Alkohol rein und wurde zur Analyse bei 20° unter 12 mm über P_2O_5 auf konstantes Gewicht gebracht.

0,1193 g Subst.: 0,2449 g CO_2 und 0,0769 g H_2O. — 0,1486 g Subst.: 0,2934 g CO_2 und 0,0911 g H_2O.

$C_{12}H_{18}O_6$ (258,14) Ber. C 55,79 H 7,03
Gef. „ 55,99, 55,72 „ 7,21, 7,10.

Zur Bestimmung der Acetylgruppen wurden 0,1723 g Substanz in 5 ccm Alkohol gelöst und nach Zugabe von 50 ccm $^n/_5$-Barytlösung 6 Stunden aufbewahrt. Bei der Rücktitration mit $^n/_{10}$-Salzsäure und Phenolphthalein waren 13,30 ccm $^n/_5$-Baryt verbraucht statt der berechneten 13,35 ccm.

$C_8H_{12}O_4$ $(OC{\cdot}CH_3)_2$ (258,14) Acetyl Ber. 33,32 Gef. 33,20.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+\,8{,}04^\circ \times 1{,}7174}{1 \times 0{,}8926 \times 0{,}1506} = +\,102{,}7^\circ \text{ (in Benzol).}$$

Nach nochmaliger Umkrystallisation war $[\alpha]_D^{18} = +\,102{,}8^\circ$. Das acetylierte Cycloacetal schmilzt bei 81—82°. Es löst sich schwer in Wasser,

[1]) Destillieren des Diacetats ist überflüssig und ändert an dem Ergebnis kaum etwas.

Digitized by Google

ziemlich leicht schon in kaltem Alkohol, recht leicht in Äther und besonders in Essigester und Benzol. Lange, dünne prismatische Nadeln.

Freies Acetal (X): 5 g des eben beschriebenen Diacetats werden mit der Auflösung von 12 g reinem, krystallisiertem Baryt in 120 ccm Wasser 20 Stunden bei 20° aufbewahrt. Dann übersättigt man mit Kohlensäure, erwärmt auf 60°, filtriert klar und verjagt unter vermindertem Druck das Lösungsmittel. Der Rückstand wird erst mit absolutem Alkohol versetzt, wieder verdampft und nun mehrmals mit absolutem Alkohol (im ganzen 100 ccm) ausgekocht. Die Extrakte werden wieder unter geringem Druck eingedampft. Nun erstarrt der Rückstand, der schon ziemlich reines Pseudoglucal-cycloäthylacetal ist, von selbst zu einer strahlig-krystallinischen Masse, deren Einzelkrystalle oft mehrere Zentimeter lang sind. Zur Reinigung löst man in warmem Essigäther und scheidet nach dem Erkalten durch Zusatz von Petroläther wieder ab. Ausbeute gewöhnlich gegen 2,5 g entsprechend 75 Proc. der Theorie.

6,730 mg Subst.: 13,676 mg CO_2 und 4,972 mg H_2O.

$C_8H_{14}O_4$ (174,11) Ber. C 55,14 H 8,10
Gef. „ 55,42 „ 8,26.

Zur optischen Untersuchung diente die Lösung in absolutem Alkohol:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+ 7{,}97^\circ \times 1{,}4965}{1 \times 0{,}8161 \times 0{,}1457} = + 100{,}3^\circ \text{ (in absolutem Alkohol)}.$$

Nach nochmaliger Krystallisation aus Essigäther-Petroläther war

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+ 7{,}97^\circ \times 1{,}7789}{1 \times 0{,}8171 \times 0{,}1730} = + 100{,}3^\circ \text{ (in Alkohol)}.$$

In Wasser war 10 Minuten nach der Auflösung

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+ 3{,}585^\circ \times 2{,}1358}{1 \times 1{,}006 \times 0{,}1068} = + 71{,}26^\circ \text{ (in Wasser)}.$$

Das Pseudoglucal-acetal schmilzt bei 100—101°. Es löst sich spielend in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und warmem Essigäther, reichlich in Äther und warmem Benzol, schwer in Petroläther. Es bildet Stäbe oder derbe Prismen, öfter auch langgestreckte flache 4—6seitige Platten mit schiefen Endflächen. Es färbt Fichtenholz in Gegenwart von Chlorwasserstoff erst grün und dann wegen der eintretenden Zersetzung dunkel. Mit konz. Salzsäure gibt das Acetal beim Aufkochen sofort eine starke gelbgrüne Färbung und einen dicken schmutzig braungrünen Niederschlag unter Entwicklung eines obstartig-erdigen Geruches, ähnlich der Glucodesose.[1]) Setzt man aber von vornherein außer starkem Chlorwasserstoff

[1]) B. 55, 166 (1922).

Digitized by Google

Resorcin und reichlich Amylalkohol zu und erwärmt allmählich unter dauerndem Umschütteln, so bekommt man eine sehr kräftige violette bis weinrote Färbung, die recht beständig ist. Triacetylglucal gibt unter denselben Bedingungen eine rotbraune Färbung, ebenso Diacetylpseudoglucal. Die wäßrige Lösung des Pseudoglucal-acetals gibt beim Unterschichten mit konz. Schwefelsäure an der Berührungsstelle eine starke dunkle Färbung, die oben grün, unten braunrot ausläuft. Fehlingsche Lösung wird bei kurzem Kochen nicht reduziert.

Über die außergewöhnliche hydrolytische Empfindlichkeit des Cycloacetals gegen $^{n}/_{1000}$- und $^{n}/_{10000}$-Säure, ja sogar gegen Wasser von 100° habe ich schon in der Einleitung einiges berichtet. Ich füge hier noch hinzu, daß $^{n}/_{100}$-Salzsäure schon in der Kälte ziemlich rasch spaltet. Das Spaltprodukt ist aber, auch wenn man mit $^{n}/_{10000}$-Säure spaltet, nicht das Pseudoglucal selbst, sondern ein Umwandlungsprodukt desselben, das Fehlingsche Lösung nicht reduziert, aber Brom augenblicklich entfärbt und auch mit Benzopersäure reagiert. Durch Orthoameisenester wird es alkyliert. Das Äthylprodukt geht unter 1 mm zwischen 80 und 90° als farbloses Öl von eigenartigem camillenähnlichem Geruch über. Ich werde darüber bald mehr berichten.

α-Äthyl-cycloacetal des Dihydro-pseudoglucal (2,3-Bisdesoxyglucose-äthylcycloacetal (XI).

Am bequemsten gelangt man zu dieser Verbindung und man erhält sie am raschesten im Zustand optischer Reinheit, wenn man das Äthylcycloacetal des Pseudoglucals katalytisch reduziert.

2 g Pseudoglucal-cycloacetal wurden in etwa der 10fachen Menge reinem Methyl- oder Äthylalkohol unter Zusatz von 0,1 g Palladiummohr[1]) katalytisch mit Wasserstoff reduziert. Schon im Laufe der ersten Stunde war die Hauptmenge des Wasserstoffes (nahezu 1 Mol.) aufgenommen und nach höchstens 3 Stunden war der Prozeß ganz beendet. Es wurde dann vom Katalysator filtriert und die farblose Flüssigkeit unter geringem Druck zur Trockne gebracht. Der Rückstand krystallisierte sofort. Er wurde mit 5 ccm Essigäther gelöst und durch Zusatz von Petroläther wieder abgeschieden. Gut ausgebildete mikroskopische Prismen. Ausbeute nur 1,4 g, weil ein Teil in der Mutterlauge gelöst blieb.

---

[1]) Das Ergebnis war hier dasselbe, gleichgültig, ob wir den Katalysator nach Willstätter und Waldschmidt-Leitz oder nach Wieland bereiteten.

Digitized by Google

Zur Analyse wurde bei 18° unter 12 mm auf konstantes Gewicht gebracht.

7,257 mg Subst.: 14,522 mg CO_2 und 5,874 mg H_2O. — 0,1190 g Subst.: 0,2380 g CO_2 und 0,0972 g H_2O.

$C_8H_{16}O_4$ (176,13)	Ber. C 54,50		H 9,16
	Gef. „ 54,58, 54,55		„ 9,06, 9,14.

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+\ 11{,}40^\circ \times 1{,}7253}{1 \times 0{,}8156 \times 0{,}1545} = +\ 156{,}1^\circ \text{ (in absolutem Alkohol)}.$$

Nach nochmaliger Krystallisation aus Essigäther-Petroläther, wobei ein Viertel der Substanz in der Mutterlauge blieb, war $[\alpha]_D^{17} = +\ 156{,}0^\circ$, also praktisch ungeändert. In Wasser war 10 Minuten nach der Auflösung $[\alpha]_D^{20} = \frac{+\ 12{,}69^\circ \times 1{,}6144}{1 \times 1{,}013 \times 0{,}1473} = +\ 137{,}3^\circ$ und nach 24 Stunden war der Wert noch ungeändert.

Das α-Dihydropseudoglucal-cycloacetal schmilzt bei 72—72,5°. Es löst sich äußerst leicht in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und sehr reichlich auch schon in kaltem Äther; ferner leicht in warmem Essigäther und heißem Benzol, dagegen schwer in Petroläther. Beim Kochen mit starker Säure verfärbt sich das Acetal des Dihydropseudoglucals im Gegensatz zum Acetal des Pseudoglucal gar nicht. Darum gibt die wäßrige Lösung mit konz. Schwefelsäure unterschichtet auch keinen dunklen Ring. Fichtenholz wird nicht gefärbt; mit Resorcin-Salzsäure und Amylalkohol tritt keine bemerkenswerte Färbung auf.

Das Dihydroacetal (5 g) läßt sich mit Essigsäureanhydrid (9 g) und Natriumacetat (1,2 g) leicht acetylieren. Das in guter Ausbeute erhaltene Diacetat (Ber. $C_{12}H_{20}O_6$ C 55,35 %, H 7,75 %, Gef. C 55,26 %, H 7,66 %) siedet unter 0,5 mm bei 125—127° und zeigt $n_D^{20} = +\ 1{,}4457$ und

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+\ 10{,}57^\circ \times 2{,}2087}{1 \times 0{,}8178 \times 0{,}2422} = +\ 117{,}9^\circ \text{ (in absolutem Alkohol)}.$$

Mit Baryt erhielt ich das ursprüngliche Dihydropseudoglucalcycloacetal zurück. Jedoch fand ich hier die spezifische Drehung etwas höher, nämlich in zwei Bestimmungen zu $[\alpha]_D^{20} = \frac{+\ 12{,}83^\circ \times 2{,}3621}{1 \times 1{,}0125 + 0{,}2140} = +\ 139{,}8^\circ$ (in Wasser) und $+\ 139{,}2^\circ$.

Auf einem andern Darstellungsweg habe ich das Cycloacetal des Dihydropseudoglucal in zwei Isomeren erhalten. Er führt vom Pseudoglucalacetat über das nachfolgend besprochene Dihydro-pseudoglucal-diacetat und wird im Anschluß daran beschrieben.

Dihydro-pseudoglucal-diacetat (*2,3-Bisdesoxyglucose-diacetat* (III).

15 g rohes oder destilliertes Diacetylglucal wurden in 150 ccm wäßrigem Methylalkohol von 75 Proc. gelöst und in Gegenwart

Digitized by Google

von 1 g Palladiummohr nach Willstätter und Waldschmidt-Leitz[1]) in der üblichen Weise mit Wasserstoff reduziert. Es wurden im ganzen für 15 g reines Diacetat etwa $1^1/_2$ Liter Wasserstoff von Zimmertemperatur und Normaldruck aufgenommen und die Operation dauerte je nach Beschaffenheit des Katalysators 1—2 Tage. Die vom Katalysator abgetrennte Lösung wurde jetzt verdampft. Der sirupöse Rückstand begann bald von selbst zu krystallisieren und nach Stehen über Nacht im offenen Gefäß war ein dicker Brei entstanden. Nach dem Abstreichen auf Ton betrug die Menge der farblosen, noch etwas klebrigen Krystalle 8—10 g. Reinigung durch wiederholtes Lösen in Essigäther und Abscheiden mittels Petroläther. Schmelzp. 75—76°.

0,1282 g Subst. (bei 12 mm und 20° über P_2O_5 getrocknet): 0,2433 g CO_2 und 0,0816 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_6$ (232,13)	Ber. C 51,70	H 6,95
	Gef. „ 51,76	„ 7,12.

Für die Bestimmung der Acetyle wurden 0,2168 g Substanz mit 30 ccm Natronlauge unter häufigem Umschütteln 3 Stunden aufbewahrt und dann mit Salzsäure auf Entfärbung von Phenolphthalein zurücktitriert. Verbraucht 18,9 ccm Lauge, während 18,67 für zwei Acetyle berechnet waren.

Bei der analytischen Festlegung der Aldehydgruppe nach dem Verfahren von Willstätter-Schudel wurden regelmäßig etwas zu hohe Werte erhalten. Als z. B. 0,0962 g Substanz mit 20 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung und 30 ccm n-Natronlauge eine Stunde aufbewahrt waren, waren 8,9 ccm Jodlösung verbraucht statt 8,3 ccm.

Das Dihydrodiacetat löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, dagegen schwer in Wasser und Petroläther. Im hohen Vakuum läßt es sich destillieren (bei 0,6 mm gegen 150° Innentemperatur) und das Destillat krystallisiert zum größten Teil wieder aus. Die Dihydroverbindung färbt, im Gegensatz zum Pseudoglucal-acetat, Fichtenholz bei der üblichen Probe mit Salzsäure nicht an. Sie gibt ferner beim Kochen mit starken Säuren höchstens eine vorübergehende schwache Färbung, wird aber nicht unter Dunkelfärbung zersetzt wie die Glucale und Pseudoglucale.

---

[1]) B. 54, 123 (1921). Man kann auch mit Katalysatoren nach Wieland [B. 45, 489 (1912)] und nach Tausz-Putnoky [B. 52, 1576 (1919)] arbeiten, muß dann aber den Prozeß nach Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff unterbrechen. Manchmal bleibt er auch infolge von Katalysatorvergiftung von selbst an diesem Punkt stehen. Mit den beiden letztgenannten Katalysatoren ist die Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff oft schon in weniger als 1 Stunde erreicht.

Digitized by Google

Fehlingsche Lösung wird auch in der Hitze kaum reduziert, ganz im Gegensatz zum wasserstoffärmeren Diacetyl-pseudoglucal. Mit essigsaurem Phenylhydrazin bildet sich in wäßriger Lösung ein hydrazonartiges Öl, das ich aber noch nicht krystallisiert erhalten habe. Mit fuchsinschwefliger Säure tritt ziemlich rasch starke Rotfärbung auf, die hinter der Färbung des Diacetyl-pseudoglucal keinesfalls zurücksteht.

Zur optischen Untersuchung des Diacetyl-aldehyds diente die 5-proc. wäßrige Lösung eines dreimal umkrystallisierten Präparats. 5 Minuten nach der Auflösung war

$$[\alpha]_D^{\frac{3}{4}0} = \frac{+\ 2{,}27^0 \times 3{,}1507}{1 \times 1{,}0087 \times 0{,}1668} = +\ 42{,}51^0 \text{ (in Wasser)}.$$

Die Drehung blieb weiterhin und auch nach mehreren Tagen ungeändert. Ein anderes, nur zweimal umkrystallisiertes Präparat zeigte $[\alpha]_D^{\frac{3}{4}0} = +\ 42{,}74^0$ (in Wasser).

Sehr viel höher war die Anfangsdrehung in wasserfreiem Pyridin und hier trat ausgesprochene Mutarotation ein. 6 Minuten nach der Auflösung war

$$[\alpha]_D^{\frac{3}{4}0} = \frac{+\ 5{,}69^0 \times 2{,}9041}{1 \times 0{,}9833 \times 0{,}1440} = +\ 116{,}7^0 \text{ (in wasserfreiem Pyridin)}.$$

Nach $3^3/_4$ Stunden betrug die spez. Drehung $+\ 87{,}4^0$, nach 5 Stunden $+\ 83{,}9^0$, nach 9 Stunden $+\ 79{,}4^0$ und nach 12 Stunden hatte sie mit $+\ 77{,}5^0$ den Endwert erreicht.

Das *Äthylcycloacetal des Diacetats* wurde erhalten, als 5 g Diacetat mit der gleichen Menge orthoameisensaurem Äthyl, derselben Menge absolutem Alkohol und 0,1 g Salmiak 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt wurden, wobei geringe Gelbfärbung eintrat. Dann wurde unter geringem Druck verdampft und destilliert. Unter 0,4 mm ging das acetylierte Acetal bei etwa 127^0 Innentemperatur als farbloses dünnes Öl über. 5 g. Bei nochmaliger Destillation lag der Siedepunkt unter 0,8 mm bei 121 bis 123^0 (unkorr.) $n_D^{\frac{3}{4}0} = 1{,}4490$.

0,1679 g Subst.: 0,3406 g CO_2, 0,1138 g H_2O.

$C_{12}H_{20}O_6$ (260,16)	Ber. C 55,35	H 7,75
	Gef. „ 55,33	„ 7,58.

$$[\alpha]_D^{\frac{3}{4}0} = \frac{+\ 4{,}42^0 \times 3{,}0278}{1 \times 0{,}8185 \times 0{,}3438} = +\ 47{,}6^0 \text{ (in absolutem Alkohol)}.$$

Das acetylierte Acetal ist ein Gemisch von Isomeren. Es liefert bei der Abspaltung der Acetyle ein Gemisch von mindestens zwei Dihydropseudoglucal-äthylcycloacetalen.

Digitized by Google

α- und β-Äthylcycloacetal des Dihydropseudoglucal, α- und β-2,3-Bisdesoxy-d-glucose-äthylcycloacetal (XI).

6 g des eben beschriebenen acetylierten Acetals wurden mit der Lösung von 12 g reinem krystallisierten Baryt in 120 ccm Wasser 24 Stunden bei 20° aufbewahrt, dann die Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt, kurze Zeit auf 60° erwärmt, klar filtriert und unter geringem Druck verdampft. Der Rückstand, welcher viel Bariumacetat enthielt, wurde wiederholt mit warmem, wasserfreiem Alkohol ausgelaugt, die vereinigten Extrakte wieder unter vermindertem Druck verdampft und das hinterbleibende Öl unter 1 mm bei 132—136° Innentemperatur übergetrieben. 3,3 g eines dicken, klaren Sirups, der nach einigem Stehen krystallisierte. Durch Auflösen in 7 ccm Essigäther und allmählichen Zusatz von 20 ccm Petroläther wurden bei 20° 2,7 g krystallisiertes Acetalgemisch erhalten. Häufig krystallisiert das rohe Acetalgemisch auch schon vor der Destillation und kann dann direkt durch Umkrystallisation gereinigt werden. So wurden in einem Fall aus 20 g Acetat 10,5 g acetylfreies Acetal erhalten.

Zur Analyse wurde noch dreimal umkrystallisiert und bei 20° unter 12 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1294 g Subst.: 0,2587 g CO_2 und 0,1054 g H_2O.

$C_8H_{16}O_4$ (176,13)	Ber. C 54,50	H 9,16
	Gef. „ 54,52	„ 9,11.

Das derartig bereitete Gemisch der Acetale zeigt gewöhnlich in wäßriger Lösung eine spezifische Drehung zwischen +40° u. +65°. Sein Schmelzpunkt ist ganz unscharf. Durch systematische Krystallisation habe ich daraus zwei Stoffe von gleicher Zusammensetzung, aber verschiedenem Schmelzpunkt und verschiedener Drehung erhalten. Für die Trennung wurde z. B. in einem besonders günstig verlaufenen Fall 5,4 g eines Gemisches von der spez. Drehung + 49° in 20 ccm warmem Essigäthers gelöst, daraus mit 40 ccm Petroläther bei 20° 2,8 g einer ersten Fraktion von $[\alpha]_D = +20°$ und dann durch Abkühlen auf 20° eine zweite Fraktion von 1,85 g und $[\alpha]_D = +82°$ gefällt. Durch Verdampfen der Muterlauge wurde eine geringere 3. Fraktion gewonnen. Ich beschreibe hier der Kürze wegen nur das Prinzip der Aufarbeitung der beiden ersten Fraktionen.

Fraktion I gab bei weiterer fünfmaliger fraktionierter Fällung aus Essigäther mit Petroläther über 1 g des reinen *β-Dihydropseudoglucal-äthylcycloacetals* in millimeterlangen Nadeln oder Prismen vom Schmelzp. 95° (unkorr.).

Digitized by Google

0,1414 g Subst.: 0,2825 g CO_2 und 0,1127 g H_2O.

$C_8H_{16}O_4$ (176,13)	Ber. C 54,50	H 9,16
	Gef. „ 54,49	„ 8,92.

In 5-proc. wäßriger Lösung war

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-1{,}64^0 \times 2{,}1375}{1 \times 1{,}007 \times 0{,}1180} = -29{,}5^0 \text{ (in Wasser)}.$$

Beim Erhitzen einer etwa 2-proc. Lösung mit $^n/_{1000}$-Salzsäure auf 95° im 1 dm-Rohr war schon nach 8 Minuten die Anfangsdrehung von $\alpha = -0{,}62^0$ auf $+0{,}24^0$ umgeschlagen zum Zeichen, daß schon völlige Hydrolyse eingetreten war. Mit $^n/_{10000}$-Salzsäure dauerte der Vorgang bei 96° etwa $2^1/_2$ Stunden. Die Spaltflüssigkeit war vollkommen farblos.

Fraktion II ließ sich durch Fraktionieren aus Essigäther nicht weiter in ihrem Drehungsvermögen steigern. Dies gelang aber, als sie in der doppelten Menge propionsaurem Äthyl in der Wärme gelöst und durch Abkühlen auf 20° teilweise wieder ausgefällt wurde. Hier war aber die Anreicherung an hochdrehender Form mit großen Verlusten verknüpft; denn durch Vereinigung geeigneter Fraktionen aus mehreren Versuchsreihen (im ganzen 18 g Ausgangsmaterial) konnten nach fünfmaliger Krystallisation mit Propionester nur 0,25 g reines α-Acetal erhalten werden. Es erwies sich durch seinen Schmelzp. (72—72,5°), Mischschmelzp. (72°) und das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +138^0$ (in Wasser) als identisch mit dem schon weiter oben beschriebenen *α-Dihydropseudoglucal-äthylcycloacetal.* Das Verhalten bei der Säurehydrolyse ist schon dort mitgeteilt.

Tetrahydro-pseudoglucal-diacetat
(d-1,4,5,6-Hexantetrol-diacetat).

5 g Dihydropseudoglucal-diacetat wurden, in der 10fachen Menge Eisessig gelöst, in Gegenwart von 1 g Palladiummohr nach Wieland-Tausz-Putnoky[1]) hydriert. Nach 9 Stunden war die für zwei Atome berechnete Wasserstoffmenge verbraucht und die Aufnahme desselben beendet. Nach Entfernung des Katalysators wurde im Vakuum verdampft und unter 0,3 mm Druck destilliert. Bei 160° Innentemperatur gingen nach geringem Vorlauf 3,5 g eines sehr dicken farblosen Öles über. Nach noch zweimaliger Destillation war $n_D^{20} = 1{,}4587$.

0,1630 g Subst.: 0,3055 g CO_2 und 0,1127 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O_6$ (234,14)	Ber. C 51,25	H 7,75
	Gef. „ 51,12	„ 7,74.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+0{,}19^0 \times 2{,}1837}{1 \times 0{,}8191 \times 0{,}2307} = +2{,}2^0 \text{ (in Alkohol)}.$$

[1]) B. 45, 489 (1912) und B. 52, 1576 (1919).

Digitized by Google

Eine zweite Bestimmung ergab $[\alpha]_D^{12^0} = + 2{,}4^0$. Das Tetrahydrid reduziert Fehlingsche Lösung auch bei längerem Kochen höchstens spurenweise. Mit fuchsinschwefliger Säure tritt erst bei längerem Stehen ganz geringe Rötung ein, offenbar verursacht durch Verunreinigungen. Das Tetrahydrid löst sich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, dagegen schwer in Petroläther und Ligroin. Bei der Verseifung mit Barytwasser wurden 2 Acetyle gefunden. Als 0,2 g Substanz $^3/_4$ Stunden mit 20 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung und 40 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge aufbewahrt wurden, war kein Jodverbrauch festzustellen.

Bis-(dihydropseudoglucalyl)-imin.

Es entsteht bei der Behandlung von Diacetyl-dihydropseudoglucal mit der 10fachen Menge bei 0° gesättigtem methylalkoholischem Ammoniak. Man verdampft nach 24 Stunden und zieht wiederholt mit der mehrfachen Menge kochendem Essigäther, der wenig Methylalkohol enthält, aus. Beim Erkalten der Auszüge krystallisiert das Imin bald aus, während das ganze Acetamid in Lösung bleibt. Auch im nichtgelösten Rückstand ist noch viel Imin vorhanden. Zur Reinigung wurden 0,5 g in 1 ccm warmem Wasser gelöst, dann 5,2 ccm Alkohol und 20 ccm wasserfreier Essigäther zugefügt, worauf bald Krystallisation eintrat. Schmelzp. 142—143° (unkorr.).

Zur Analyse wurde bei 20° und 12 mm über P_2O_5 getrocknet.

$C_{12}H_{23}O_6N$	(277,19)	Ber. C 51,95	H 8,36	N 5,05
		Gef. „ 51,90	„ 8,40	„ 5,07.

[Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

Über das aus Cyclopentadien und Azoester entstehende Endomethylen-piperidazin und seine Überführung in 1,3-Diamino-cyclopentan;

von *Otto Diels, Jacob Hansen Blom* und *Werner Koll.*

(Eingelaufen am 16. April 1925.)

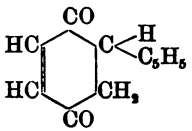
Die Fähigkeit der *Azoester* ROOC.N:N.COOR zur *Anlagerung* an zahlreiche Körperklassen erstreckt sich auch auf *Kohlenwasserstoffe.* Besonders glatt reagieren diese, wenn sie

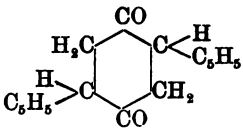
Digitized by Google

ein *System konjugierter Doppelbindungen* enthalten, wie z. B. Dimethyl-isopren oder Cyclopentadien.[1])

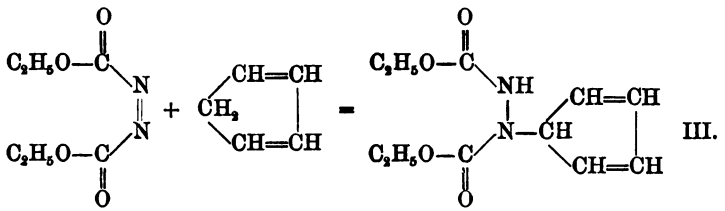
Beide Kohlenwasserstoffe addieren mit größter Leichtigkeit *1 Molekül* Azoester, aber es haben sich keine Anhaltspunkte dafür ergeben, daß noch ein zweites Molekül Azoester aufgenommen werden kann.

Es liegt nahe, diese Beobachtungen mit dem Ergebnis der Untersuchung von W. Albrecht[2]) zu vergleichen, der *die Einwirkung von Cyclopentadien auf p-Chinon* studiert hat. Nach seinen Beobachtungen lagern sich dabei je nach den Bedingungen *ein* oder *zwei* Moleküle Cyclopentadien an Chinon an. Den entstehenden Additionsprodukten erteilt er, wenn auch mit Vorbehalt, folgende Strukturformeln:

I. 

II. 

Überträgt man diese Anschauung auf die *Azoester-Anlagerung*, so würde man sich die Addition an Cyclopentadien folgendermaßen vorzustellen haben:



III.

Formel III steht indessen mit den Eigenschaften des Reaktionsproduktes *so sehr im Widerspruch, daß ihre Annahme ausgeschlossen ist.*

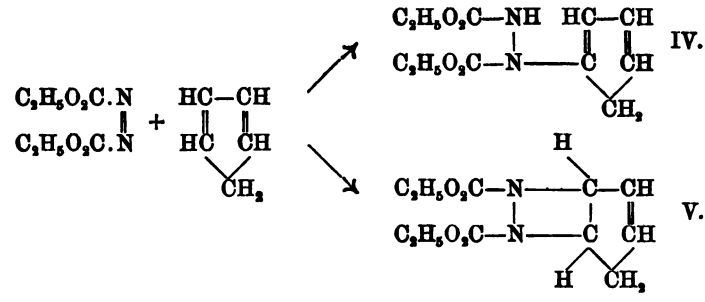
Auch gegen eine Anlagerung des Azoesters im Sinne folgender Schemata:

---

[1]) Erste Mitteilung hierüber bei der Versammlung südwestdeutscher Dozenten der Chemie zu Frankfurt a. M. im Dezember 1922. Ferner J. H. Blom, Inaug.-Dissert., Kiel 1923; Werner Koll, Inaug.-Dissert., Kiel 1925.

[2]) A. 348, 31 (1906).

Digitized by Google



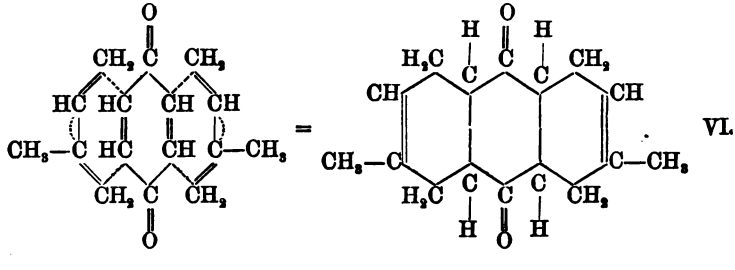
IV.

V.

sind gewichtige Einwände zu erheben. Weder lassen sich die Eigenschaften des Additionsproduktes mit ihnen vereinigen, noch wäre es — bei ihrer Annahme — verständlich, *daß der Anlagerung eines zweiten Azoester-Moleküls offenbar unüberwindliche Hindernisse im Wege stehen.*

Dagegen scheint die Annahme gerechtfertigt, daß die Leichtigkeit des Reaktionsverlaufs zwischen Azoester und den genannten Kohlenwasserstoffen mit dem in ihnen enthaltenen *System von konjugierten Doppelbindungen* zusammenhängt.

Auch Euler und Josephson[1]) erklären die Anlagerung von *Isopren* an *Chinon* durch dieselbe Ursache: Jedes der beiden Isopren-Moleküle soll sich an den endständigen C-Atomen mit je einer Partialvalenz an die starken Nebenvalenzen des Chinons binden, worauf die beiden inaktiven Doppelbindungen in gewöhnliche übergehen und die Doppelbindungen im Chinon gesprengt werden. So bildet sich ein partiell hydriertes Dimethylanthrachinon:

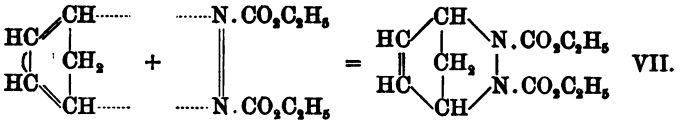


VI.

Für den Verlauf der Addition von *Cyclopentadien an Azoester* ergibt sich nach diesen Betrachtungen folgendes Bild:

[1]) B. **53**, 822 (1920).

Digitized by Google

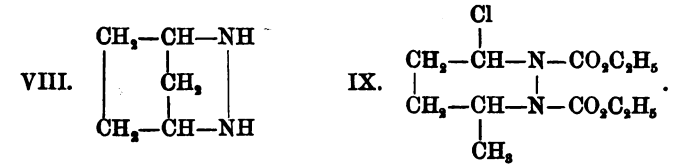


VII.

Die nähere Untersuchung des Cyclopentadien-Azoester-Additionsproduktes hat den Beweis geliefert, daß diese Anschauung in der Tat die richtige ist.

Sowohl durch *Anlagerung von 2 Atomen Brom*, wie durch *Hydrierung* läßt sich die Anwesenheit *einer* leicht angreifbaren *Doppelbindung* mit aller Schärfe feststellen. — Mehr als 2 Atome Brom werden *nicht* angelagert und ebenso wenig werden mehr als 2 Atome Wasserstoff aufgenommen.

Das Hydrierungsprodukt ist demnach als Derivat einer eigentümlich gebauten Base (VIII) zu betrachten, die man als *Endo-methylen-piperidazin bezeichnen kann.*



VIII. IX.

Man kann sie durch *Verseifung des Hydrierungsproduktes der Verbindung VII* mit methylalkoholischer Kalilauge leicht darstellen.

Hierbei wird zunächst eine Carboxäthylgruppe abgestoßen und in der zweiten Äthyl durch Methyl verdrängt, so daß ein *Endo-methylen-piperidazin-N-mono-carbonsäure-methylester* entsteht.

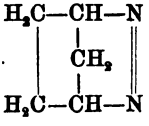
Durch weitere Verseifung geht dieser in die freie Base (VIII) *selbst über.*

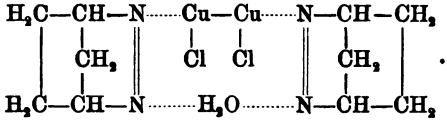
Unter den Umsetzungen des Hydrierungsproduktes von VII ist das Verhalten gegen *heiße, konzentrierte Salzsäure* bemerkenswert. Man erhält dabei ein *Chlorid*, das gegen *Alkali beständig* und *kein salzsaures Salz* ist. Sein Verhalten deutet vielmehr darauf hin, daß unter der Wirkung der Säure die Endomethylen-Brücke gesprengt ist und sich ein *gechlortes Methyl-piperidazin*-derivat IX gebildet hat.

Höchst eigentümlich ist das Verhalten von Endo-methylen-piperidazin *gegen wäßrige Lösungen von Cupri-halogeniden*: Diese werden davon sofort zu den entsprechenden Cuproverbindungen *reduziert*, die dann mit dem entstandenen *Endomethylen-dehydro-*

Digitized by Google

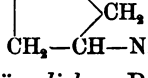
piperidazin (X) zu *sehr stabilen, schwer löslichen*, durch ihre prachtvoll *dunkelrote* Farbe ausgezeichneten *Cupro-halogenid-Molekülverbindungen*, z. B. einer Cupro-chloridverbindung (XI) zusammentreten:

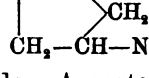
X. 

XI. 

Aus den Cupro-halogenid-Molekülverbindungen läßt sich der — nicht gefärbte — Azokörper (X) ohne Schwierigkeit gewinnen. Er fällt durch große *Flüchtigkeit* auf. Mit Cupri-chlorid reagiert er *nicht* mehr, wohl aber mit Cuprochlorid, von dem er sofort wieder in die rot gefärbte Molekülverbindung (XI) übergeführt wird. — Durch *vorsichtige* Reduktion läßt er sich in Endomethylen-piperidazin (VIII) zurückverwandeln.

Von *starken* Reduktionsmitteln wird dagegen die *Stickstoffkette gesprengt* und ein *Diamin* (XII) gebildet, das — unter Voraussetzung der Richtigkeit der angenommenen Strukturformeln — als *1,3-Diamino*-cyclo-pentan (XII) aufzufassen wäre:

XII. 

XIII. 

Bei *räumlicher* Betrachtung der Azoester-Anlagerung an Cyclopentadien ließe sich das entstehende bicyclische Additionsprodukt in seinem Bau etwa so auffassen, wie dies von R. Willstätter[1]) bei den Tropa-alkaloiden geschehen ist. Unter dieser Annahme ergibt sich bei der durch die Reduktion bewirkten Ringsprengung zwischen den Stickstoffatomen mit Notwendigkeit die Bildung eines *cis-Diamins.*

Es wurde nun in der Tat aus *cis-Cyclo-pentan-dicarbonsäureester* auf dem bekannten Wege über *Hydrazid, Azid* und *Urethan* ein *Diamin* gewonnen, *das mit dem bei der reduktiven Spaltung des Endomethylen-piperidazins entstandenen völlig identisch ist,* wie sich durch einen Vergleich der beiden *Harnstoffe* (XIII) feststellen ließ.

Die Tatsache, *daß aus Endo-methylen-piperidazin bei ener-*

[1]) A. 422, 20 (1921).

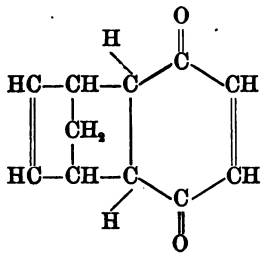
Digitized by Google

gischer Reduktion cis-1,3-Diamino-pentan entsteht, ist ein wertvoller Beweis für die Richtigkeit der für das Cyclopentadien-Azoester-Additionsprodukt angenommenen Struktur.

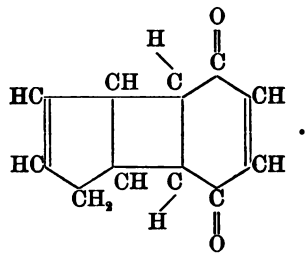
Andererseits löst dieses Ergebnis *starke Zweifel* an der Richtigkeit der Albrechtschen Formulierung der aus Chinon und Cyclopentadien gewonnenen Verbindungen aus.

Nach unserer Überzeugung wird man die oben angeführten Ausdrücke I und II im Sinne der Formel XIV zu ersetzen haben.

XIV.



XV.



Als wesentliche Stütze dieser neuen Auffassung glauben wir nicht bloß die *sicher festgestellte Struktur* des *Endo-methylen-piperidazins*, sondern vor allem auch die Beobachtung ansehen zu dürfen, daß die Verbindung aus 1 Mol Chinon und 1 Mol Cyclopentadien *bei der katalytischen Hydrierung glatt 2 Atome*, die vom Verhältnis 1:2 aber *4 Atome Wasserstoff* und *nicht mehr* anlagert, wobei schöne, wohldefinierte Produkte entstehen.

Auch Staudinger[1]) ist auf Grund von Beobachtungen bei der Anlagerung von Ketenen an Cyclopentadien zu der Ansicht gekommen, daß die Albrechtsche Auffassung falsch ist. Der von ihm bevorzugte Ausdruck XV soll die leichte Rückbildung von Chinon und Cyclopentadien wegen des in ihnen enthaltenen Cyclobutanringes besonders einfach erklären.

Wir sind indessen der Ansicht, daß wegen der Analogie zwischen Azoester und Chinon die von uns gewählte Formulierung wahrscheinlicher ist.

N,N'-Dicarboxäthyl-3-dimethyl-5-methyl-tetrahydropyridazin.

Vermischt man in einem Reagenzglas unter guter Kühlung molekulare Mengen von *Azoester* und *Dimethylisopren*, so tritt

[1]) Staudinger, Die Ketene. Stuttgart 1912. S. 59, Anm. 2.

Digitized by Google

unter lebhafter Erwärmung Reaktion ein. Der Azoester wird langsam entfärbt und der typische Geruch des Butadienderivates verschwindet schließlich vollständig. Das ölige Reaktionsprodukt wird hierauf im Hochvakuum fraktioniert, wobei es unter 0,4—0,5 mm Druck bei 136° als farbloses, dickflüssiges Öl überdestilliert.

0,1537 g Subst.: 0,3283 g CO_2, 0,1228 g H_2O. — 0,1507 g Subst.: 13,8 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{13}H_{22}O_4N_2$	Ber.	C 57,75	H 8,21	N 10,37
	Gef.	„ 58,27	„ 8,94	„ 10,45.

Die Verbindung addiert Brom stürmisch, doch spaltet das Bromid leicht Bromwasserstoff unter Verharzung ab.

N, N'-Dicarboxäthyl-endomethylen-tetrahydropyridazin (VII).

Zu einer Mischung von 58 g Azoester mit 50 ccm Äther, die sich in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben befindet, läßt man eine Lösung von 22 g ganz frisch destilliertem Cyclopentadien in 50 ccm Äther hinzutropfen. Um dabei ein Entweichen des leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffs durch zu starke Erwärmung des Reaktionsgemisches zu verhüten, muß man den Kolben durch Eiswasser kühlen, aber von Zeit zu Zeit aus dem Eiswasser herausnehmen, damit die Reaktion nicht zum Stillstand kommt. Die Farbe des Azoesters verschwindet langsam und nach ungefähr 30 Minuten hat die Ätherlösung eine hellcitronengelbe Farbe angenommen; auch ist dann der typische Geruch des Cyclopentadiens kaum mehr wahrzunehmen. Läßt man die Lösung noch 12 Stunden stehen, so wird sie vollkommen farblos. Man destilliert zunächst den Äther ab und unterwirft den Destillationsrückstand einer Destillation im Hochvakuum, wobei das Reaktionsprodukt als wasserklares Öl von dicklicher Beschaffenheit übergeht.

Die Siedepunkte sind 121°, 0,5 mm; 125°, 0,8 mm; 132°, 1,2 mm; 133°, 1,5 mm.

Die Ausbeute an der reinen Verbindung beträgt 90—95 Proc. der Theorie.

0,2332 g Subst.: 0,4678 g CO_2. — 0,1356 g Subst.: 0,0838 g H_2O. — 0,1926 g Subst.: 0,3844 g CO_2, 0,1216 g H_2O. — 0,1703 g Subst.: 17,7 ccm N (18,5°, 762,8 mm). — 0,2487 g Subst.: 24,5 ccm N (19°, 762,5 mm).

$C_{11}H_{16}O_4N_2$	Ber.	C 54,98	H 6,72	N 11,67
	Gef.	„ 54,73, 54,45	„ 6,92, 7,06	„ 11,87, 11,37.

Digitized by Google

Das Cyclopentadien-Azoester-Anlagerungsprodukt ist sehr beständig; auch nach monatelangem Aufbewahren zeigt sich kaum eine Zersetzung.

Von *Säuren* (Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, Malonsäure) wird die Verbindung unter Erwärmung gelöst und aus den entstehenden Lösungen durch Alkali unverändert wieder abgeschieden.

Die meisten organischen Lösungsmittel lösen sie leicht auf, dagegen wird sie von Wasser weder in der Kälte noch in der Wärme aufgenommen.

Brom wird stürmisch addiert, *Kaliumpermanganat* sofort entfärbt.

Dibrom-dicarboxäthyl-endomethylen-piperidazin.

Werden 3 g des im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Additionsproduktes in Chloroform gelöst und unter Kühlung mit einer Lösung von 2 g Brom in Chloroform vermischt, so tritt unter Erwärmung sofort Entfärbung ein. Fügt man noch mehr Brom hinzu, so tritt es in der Kälte nicht in Reaktion; erst in der Hitze wird es unter Entwicklung von Bromwasserstoff verbraucht. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels wird das zurückbleibende Öl am besten in einem Überschuß eines Äther–Petroläthergemisches gelöst und das Bromid durch Verdunstung des Lösungsmittels zur Krystallisation gebracht. Es bildet dann hübsche, zu Drusen vereinigte Nadeln vom Schmelzp. 67°.

Zur Analyse wurden die Krystalle auf Ton abgepreßt und der Petroläther im Vakuum über Paraffin entfernt.

0,1560 g Subst.: 0,1896 g CO_2, 0,0600 g H_2O. — 0,1187 g Subst.: 7,3 ccm N (17,5°, 764,5 mm). — 0,1995 g Subst.: 0,1872 g AgBr. — 0,1844 g Subst.: 0,1737 g AgBr.

$C_{11}H_{16}O_4N_2Br_2$	Ber. C 33,01	H 4,03	N 7,00	Br 39,96.	
	Gef. „ 33,16	„ 4,30	„ 7,16	„ 39,93,	40,08

Die Verbindung ist in Alkohol und Äther sehr leicht, in Petroläther und Wasser fast unlöslich und läßt sich aus 50-proc. Alkohol umkrystallisieren.

N,N'-Dicarboxäthyl-endomethylen-piperidazin.

Eine Lösung von 42,5 g des Cyclopentadien-Azoester-Additionsproduktes in 100 ccm Alkohol wird mit einer kolloidalen Lösung von 0,2 g Palladium in wenig Wasser versetzt

Digitized by Google

und mit Wasserstoff unter 1 Atmosphäre Überdruck geschüttelt. Nach 20—30 Minuten ist die zur Absättigung einer Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff unter schwacher Erwärmung absorbiert. Zur Sicherheit wurde der Versuch noch $^1/_2$ Stunde länger fortgesetzt.

Der Alkohol wird dann abdestilliert und die letzten Spuren im Vakuum bei 100° entfernt. Durch Hinzufügen von absolutem Äther wird das Palladium ausgeflockt und läßt sich nach kurzer Zeit abfiltrieren. Hierauf wird der Äther verdampft und das zurückbleibende Öl im Hochvakuum destilliert. Siedepunkte: 120°, 0,18 mm; 123°, 0,2 mm; 127°, 0,3 mm; 131°, 0,4 mm.

Die Ausbeute an der hydrierten Verbindung ist quantitativ.

0,1230 g Subst.: 0,2455 g CO_2, 0,0847 g H_2O. — 0,1523 g Subst.: 15,6 ccm N (19°, 763,5 mm). — 0,1379 g Subst.: 14,2 ccm N (18,4°, 760,5 mm).

$C_{11}H_{18}O_4N_2$ Ber. C 54,52 H 7,47 N 11,56
Gef. „ 54,45 „ 7,71 „ 11,83, 11,87.

Die Verbindung bildet ein farb- und geruchloses Öl von dickflüssiger Beschaffenheit, das beim längeren Stehen zu farblosen, harten, fest am Glase haftenden Krystallen vom Schmelzpunkt 42° erstarrt. Sie ist in Wasser nahezu unlöslich, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und wird auch von starken Säuren aufgenommen.

Brom in Chloroform wird auch nach mehrtägiger Einwirkung nicht angelagert, Kaliumpermanganat erst nach längerer Zeit entfärbt.

N,N'-Dicarboxäthyl-3-methyl-6-chlor-piperidazin (IX).

10 g der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Verbindung werden in einem Einschlußrohr mit 30 ccm starker Salzsäure (37 Proc.) $1^1/_2$—2 Stunden auf 100° erhitzt, wobei sich schwarze, ölige Massen abscheiden. Das Reaktionsgemisch wird dann aus dem Rohr herausgespült, mit Kalilauge neutralisiert, das Öl mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherlösung zur Entfärbung mehrmals mit Tierkohle behandelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird der Äther verdampft und der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert. Unter 0,5 mm Druck destilliert das Chlorderivat bei etwa 155° als farblose Flüssigkeit über. Das erhaltene zähflüssige Öl wird beim starken Abkühlen fest und läßt sich dann aus heißem, ver-

Digitized by Google

dünnflem Methylalkohol umkrystallisieren. Die Ausbeute an der reinen Verbindung beträgt 4,8 g. — Zur Analyse wurde sie im Vakuum bei etwa 56° getrocknet. Schöne, rein weiße Nadeln vom Schmelzp. 90°.

0,1474 g Subst.: 0,2581 g CO_2, 0,0975 g H_2O. — 0,1518 g Subst.: 0,2661 g CO_2. — 0,1700 g Subst.: 0,1063 g H_2O. — 0,1160 g Subst.: 10,25 ccm N (18,2°, 765,6 mm). — 0,2031 g Subst.: 17,47 ccm N (18°, 770,8 mm). — 0,1217 g Subst.: 0,0621 g AgCl.

$C_{11}H_{19}O_4N_2Cl$			
Ber. C 47,37	H 6,90	N 10,05	Cl 12,73
Gef. „ 47,77, 47,77	„ 7,40, 7,00	„ 10,27, 10,08	„ 12,63.

In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Petroläther und in Wasser nahezu unlöslich.

Endomethylen-piperidazin-N-carbonsäure-methylester.

30 g N,N'-Dicarboxäthyl-endomethylen-piperidazin werden mit 90 g 25-proc. methylalkoholischer Kalilauge $1^1/_2$—2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei scheiden sich große Mengen Kaliumcarbonat ab, die man nach dem Erkalten abfiltriert und mit Methylalkohol auswäscht. Nach dem Abdunsten des Alkohols in einem Vakuum von 150—200 mm werden die organischen Bestandteile von den anorganischen durch Extraktion mit reinem Äther getrennt, worauf man den Äther verdampft und den Rückstand im Vakuum rektifiziert. — Siedepunkt 133°, 9—10 mm. Die Ausbeute beträgt 16 g oder 82 Proc. der Theorie.

Zur Analyse wurde die Substanz durch mehrmalige, sorgfältige Destillation im Vakuum gereinigt.

0,1376 g Subst.: 0,2712 g CO_2, 0,1010 g H_2O. — 0,1409 g Subst.: 0,2752 g CO_2, 0,1033 g H_2O. — 0,1210 g Subst.: 19,25 ccm N (22,5°, 762,4 mm). — 0,1983 g Subst.: 30,70 ccm N (22,5°, 766,9 mm).

$C_7H_{12}O_2N_2$			
Ber. C 53,81	H 7,75	N 17,94	
Gef. „ 53,77, 53,77	„ 8,21, 8,19	„ 17,99, 17,69.	

Die Verbindung bildet ein farbloses, dickflüssiges, sehr hygroskopisches Öl und besitzt den Charakter einer Base.

Das *Pikrat* bildet schöne gelbe Nadeln vom Schmelzp. 176—177°.

0,1256 g Subst.: 19,8 ccm N (18,3°, 755,4 mm).

$C_{13}H_{15}O_9N_5$ Ber. N 18,17 Gef. N 18,09.

Digitized by Google

Endomethylen-piperidazin (VIII).

9 g Endomethylen-piperidazin-N-carbonsäure-ester werden mit 30 g 25-proc. methylalkoholischer Kalilauge 1—1 1/2 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Abkühlen wird vom Kaliumcarbonat abfiltriert und das Filtrat wie bei der Darstellung der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Verbindung weiter verarbeitet. Das schließlich zurückbleibende Öl wird im Vakuum aus einem Kolben mit weitem oder säbelförmig gebogenem Ansatzrohr fraktioniert. Siedep. 65—68°, 15 mm; 162°, 754 mm. Die Ausbeute beträgt 4 g (70 Proc. der Theorie).

Da die Verbindung die Lösungsmittel fest zurückhält, sich im Vakuum verflüchtigt, an der Luft Feuchtigkeit anzieht und sich sogar beim Einführen in das Verbrennungsrohr zum kleinen Teil verflüchtigt, so ist es erklärlich, daß die Analysenwerte nicht sehr scharf sind.

0,1270 g Subst.: 0,2854 g CO_2, 0,0903 g H_2O. — 0,1404 g Subst.: 0,3062 g CO_2, 0,1244 g H_2O. — 0,1176 g Subst.: 0,2459 g CO_2, 0,0990 g H_2O. — 0,1039 g Subst.: 0,2371 g CO_2, 0,0815 g H_2O. — 0,0989 g Subst.: 0,2211 g CO_2, 0,0789 g H_2O. — 0,1110 g Subst.: 27,5 ccm N (20,5°, 766 mm). — 0,1182 g Subst.: 27,2 ccm N (18,5°, 772 mm).

$C_6H_{10}N_2$	Ber. C 61,17	H 10,27	N 28,55
	Gef. „ 61,31, 59,50, 58,37	„ 7,96, 9,92, 9,42	„ 28,54, 26,95
	„ 61,97, 60,99	„ 8,78, 8,93	

Endomethylen-piperidazin bildet eine farblose, niedrig schmelzende Krystallmasse von großer Flüchtigkeit und eigentümlich narkotischem Geruch. Sie zieht an der Luft mit Begierde Feuchtigkeit an, löst sich in Wasser unter Erwärmung und ist stark autoxydabel. Durch Alkali wird sie aus der wäßrigen Lösung wieder ausgeschieden. Sie färbt angefeuchtetes rotes Lackmuspapier blau und entwickelt — ähnlich wie Ammoniak — mit Salzsäure weiße Nebel. Mit Säuren bildet die Verbindung unter starker Wärmeentwicklung Salze, die aber alle leicht löslich sind und sich deshalb zur Charakterisierung der Base nicht eignen.

Sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, doch läßt sie sich aus Äther oder Petroläther in schönen, langen Nadeln gewinnen.

Digitized by Google

Azoverbindung des Endomethylen-piperidazins (X). — *Molekülverbindung derselben mit Cuprochlorid.*

Beim Vermischen einer wäßrigen Lösung von Endomethylen-piperidazin mit einer Lösung von Cuprochlorid beobachtet man zuerst eine Entfärbung des blauen Kupfersalzes, darauf nimmt die Flüssigkeit eine weinrote Farbe an, und nach längerem Stehen scheiden sich dunkelcarminrote, wohlausgebildete Krystalle ab, die Dichroismus zeigen. Die Lösung ist nunmehr farblos. Die rote Verbindung ist in Wasser, Alkohol, Aceton, Essigsäure und Benzol schwer, in Acetonitril etwas reichlicher löslich. — Mit Kalilauge übergossen, scheidet sich ockergelbes Cuprohydroxyd ab; mit Salzsäure bildet sich die rote Molekülverbindung zurück. Von wäßrigem Ammoniak wird sie zunächst farblos aufgenommen und aus dieser Lösung von Salzsäure wieder als rotes, schön krystallisiertes Produkt gefällt. Läßt man die farblose, ammoniakalische Lösung an der Luft stehen, so färbt sie sich unter Aufnahme von Sauerstoff schnell blau. Die beste Methode zur Reinigung der Cuprochlorid-Molekülverbindung besteht darin, daß man sie in heißer Salmiaklösung aufnimmt, worin sie sich mit hellgelber Farbe löst. Beim Abkühlen nimmt die Flüssigkeit zunächst eine weinrote Farbe an, worauf sich alsbald die reine Molekülverbindung in 4—5 mm langen, zu Sternchen gruppierten, dunkelroten Stäbchen wieder abscheidet.

Zur Analyse wurde die reine Substanz mit viel Wasser und Alkohol ausgewaschen und im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1232 g Subst.: 0,1353 g CO_2, 0,0523 g H_2O. — 0,1136 g Subst.: 0,1251 g CO_2, 0,0480 g H_2O. — 0,1654 g Subst.: 19,4 ccm N (10°, 757 mm). — 0,1494 g Subst.: 17,35 ccm N (12°, 771 mm). — 0,2499 g Subst.: 0,0970 g CuO. — 0,2770 g Subst.: 0,2010 g AgCl. — 0,1555 g Subst. gaben beim Trocknen 0,0052 g ab.

$C_5H_8N_2.CuCl.{}^1/_2H_2O$

Ber. C 29,40	H 4,44	N 13,73	Cu 31,14
Gef. „ 29,96, 30,04	„ 4,75, 4,73	„ 13,96, 13,95	„ 30,98
	Cl 17,37	H_2O 4,40	
	„ 17,95	„ 3,35.	

Der letzte Rest des Krystallwassers ließ sich durch vielstündiges Erhitzen im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 80° austreiben.

0,1555 g Subst.: 0,1740 g CO_2, 0,0590 g H_2O. — 0,1512 g Subst.: 19,3 ccm N (18°, 751 mm). — 0,2979 g Subst.: 0,1210 g CuO. — 0,2003 g Subst.: 0,1490 g AgCl.

Digitized by Google

$C_5H_8N_2.CuCl$

Ber.	C 30,76	H 4,13	N 14,36	Cu 32,57	Cl 18,17
Gef.	„ 30,52	„ 4,25	„ 14,56	„ 32,45	„ 17,99.

„Cycloazo-cyclopentan" bildet auch mit Cupro*bromid* eine Molekülverbindung, die durch Vermischen von Endomethylen-piperidazin mit Cupribromid dargestellt werden kann. Zur Analyse wurde dieses Produkt im Wasserstoffstrom in Ammoniak gelöst, filtriert und durch Bromwasserstoffsäure wieder gefällt. Die gleichfalls tief rot gefärbte Verbindung enthält kein Krystallwasser.

0,1576 g Subst.: 0,1441 g CO_2, 0,0505 g H_2O. — 0,1063 g Subst.: 10,63 ccm N (9,5°, 758,3 mm). — 0,1748 g Subst.: 0,0585 g CuO. — 0,1935 g Subst.: 0,1515 g AgBr.

$C_5H_8N_2.CuBr$

Ber.	C 25,05	H 3,37	N 11,70	Cu 26,53	Br 33,36
Gef.	„ 24,99	„ 3,59	„ 11,95	„ 26,74	„ 33,32.

Zur Umwandlung in die freie Azoverbindung wird die rote Cuprochlorid-Molekülverbindung mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt und dann mit einem mäßigen Überschuß von konz. Natronlauge versetzt. Sofort beobachtet man einen Farbenumschlag des Gemisches: rötlich-gelbes Cuprooxyd wird gebildet, während an der Oberfläche Öltropfen erscheinen, die dem Reaktionsgemisch durch mehrmaliges Ausäthern entzogen werden. Der ätherische Auszug wird mit geglühtem Kaliumcarbonat sorgfältig getrocknet, und der Äther unter Verwendung einer Kolonne vorsichtig und langsam abdestilliert. Der hierbei verbleibende Rückstand — ein farbloses oder gelbliches Öl — erstarrt beim Kühlen in Eis alsbald zu einer farblosen Krystallmasse, die sich durch Umkrystallisieren aus wenig heißem Hexan oder Methylal reinigen läßt. Die Lösungen müssen in einer Kältemischung gekühlt und die abgeschiedenen Krystalle auf stark gekühlte Tonplatten aufgestrichen werden. — Die Ausbeute beträgt 68% der Theorie.

0,1490 g Subst.: 0,3406 g CO_2, 0,1201 g H_2O. — 0,0803 g Subst.: 0,1844 g CO_2, 0,0652 g H_2O. — 0,1385 g Subst.: 35,9 ccm N (22°, 764 mm). — 0,0645 g Subst.: 16,75 ccm N (21°, 756 mm).

$C_5H_8N_2$	Ber. C 62,5	H 8,3	N 29,2	
	Gef. „ 62,36, 62,65	„ 9,02, 9,10	„ 29,6, 29,4.	

Die Dehydroverbindung bildet farblose, hübsche Krystalle von großer Flüchtigkeit, die einen starken, charakteristischen Geruch besitzen und bei 99—99,5° schmelzen. Auf Lackmus

Digitized by Google

reagiert die Verbindung neutral. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln.

Mit Jodmethyl bildet sie eine goldgelbe Substanz, die sehr zersetzlich ist und nach dem Ergebnis der Analyse die Zusammensetzung eines einfachen Jodmethylats besitzt.

0,1947 g Subst.: 19,7 ccm N (17,5°, 757 mm).

$C_5H_8N_2.CH_3J$ Ber. N 11,76 Gef. 11,6.

Rückverwandlung von Endomethylen-dehydro-piperidazin in Endomethylen-piperidazin.

Etwa 3 g des bicyclischen Azokörpers werden in wenig Wasser gelöst und mit einem Überschuß einer frisch bereiteten Lösung von Stannochlorid in etwa 20-proc. Salzsäure vermischt. Das Gemenge erwärmt sich dabei stark, und beim Abkühlen fällt das Doppelsalz des Endomethylen-piperidazin-chlorhydrats mit Stannichlorid in kleinen, wohlausgebildeten Krystallen aus. Zur Reinigung wurde das Salz vorsichtig aus wenig warmem Wasser umkrystallisiert und nach sorgfältigem Trocknen an der Luft analysiert.[1])

0,2280 g Subst.: 0,1899 g CO_2, 0,0927 g H_2O. — 0,2153 g Subst.: 19,15 ccm N (15°, 762,7 mm). — 0,1884 g Subst.: 0,3020 g AgCl, 0,0542 g SnO_2. — 0,1548 g Subst.: 0,2505 g AgCl, 0,0431 g SnO_2.

Ber.	C 22,55	H 4,17	N 10,57	Cl 40,18	Sn 22,41
Gef.	„ 22,72	„ 4,55	„ 10,45	„ 39,66, 40,03	„ 22,66, 21,93.

Der Schmelzpunkt des Doppelsalzes liegt bei 224—229° unter Zersetzung. Wird eine wäßrige Lösung des Doppelsalzes mit Schwefelwasserstoff behandelt, so scheidet sich gelbes Stannisulfid ab, und aus dem Filtrat läßt sich auf Zusatz einer salzsauren Lösung von Cuprichlorid die rote Molekülverbindung abscheiden.

Wird die wäßrige Lösung des Doppelsalzes mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert, so erhält man nach dem Abdestillieren des Äthers das freie Endomethylen-piperidazin mit seinen charakteristischen Eigenschaften zurück.

---

[1]) Wegen der gleichzeitigen Bestimmung von Cl und Sn vgl. die Inaugural-Dissertation von Werner Koll-Kiel 1925, ferner A. Reissert und H. Heller, B. 37, 4375 (1904) und H. Meyer Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 4. Auflage, S. 384—385.

Digitized by Google

Stannochlorid-doppelsalz des cis-Cyclopentylen-1,3-diamin-dichlorhydrat (XII).

$C_5H_8(NH_2)_2.2HCl.2SnCl_2.H_2O$.

11,5 g der roten Kupferverbindung werden mit 100 g granuliertem Zinn und einem Überschuß von konz. Salzsäure bis zur Lösung des Zinns behandelt. Gleich zu Beginn der Reaktion wird das Cuprochlorid zu metallischem Kupfer reduziert, das in schwammiger Form ausfällt. Wird nach beendigter Reaktion die noch warme Lösung filtriert, so scheidet sich beim Abkühlen eine große Menge kleiner, seidig glänzender Krystallnadeln ab, die stark verfilzt sind. Zur Reinigung wurde das Salz mehrmals vorsichtig aus warmem Wasser umkrystallisiert, aus dem es sich mit 1 Molekül Krystallwasser abscheidet.

Zur *Bestimmung des Krystallwassers* wurde die lufttrockene Substanz bei 12 mm Druck und *ganz allmählich gesteigerter* Temperatur über Phosphorpentoxyd getrocknet. Sie wurde zu dem Zweck 2 Stunden in Chloroformdampf, dann 1 Stunde im Dampf von siedendem Alkohol und schließlich noch 1 Stunde bei 100° entwässert.

0,8141 g lufttrockene Subst. verloren dabei 0,0251 g H_2O. — 0,7066 g luftrockene Subst. verloren dabei 0,0206 g H_2O.

$C_5H_{14}N_2Cl_6Sn_2.H_2O$ Ber. H_2O 3,16 Gef. H_2O 3,08, 2,92.

Die weiteren Analysen wurden mit der *trockenen* Substanz ausgeführt:

0,3274 g Subst.: 0,1262 g CO_2, 0,0746 g H_2O. — 0,3589 g Subst.: 0,1380 g CO_2, 0,0840 g H_2O. — 0,1852 g Subst.: 8,05 ccm N (18°, 765,7 mm). — 0,1331 g Subst.: 5,9 ccm N (18°, 761,6 mm). — 0,1580 g Subst.: 0,2436 g AgCl, 0,0866 g SnO_2, 0,1245 g Subst.: 0,1927 g AgCl, 0,0689 g SnO_2.

$C_5H_{14}N_2Cl_6Sn_2$

Ber. C 10,87 H 2,56 N 5,04 Cl 38,52 Sn 42,98,
Gef. „ 10,51, 10,49 „ 2,55, 2,62 „ 5,06, 5,13 „ 38,14, 38,29 „ 43,17, 43,59.

Der Schmelzpunkt des Doppelsalzes liegt bei 172°. (Krystallwasserfreies Salz.)

cis-Cyclo-pentylen-1,3-bis(carbamid) (XIII).

10 g des reinen *Stannochlorid-Doppelsalzes* werden in wenig Wasser gelöst, mit überschüssiger konz. Natronlauge versetzt und das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wird dann in der äquivalenten Menge verdünnter Salzsäure aufgefangen und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Das hierbei zurückbleibende Salz ist hygroskopisch und zur Analyse ungeeignet. Es wird

Digitized by Google

in sehr wenig Wasser gelöst, die Lösung filtriert, und das Filtrat mit einer kaltgesättigten, wäßrigen Lösung der berechneten Menge Kaliumcyanat vermischt. Die sich hierbei abscheidende, farblose Krystallmasse wird nach 24stündigem Stehen bei 0° abfiltriert und einige Male aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert.

Nach dem Abpressen auf Ton schmilzt die Verbindung *unter Zersetzung* je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei 217—221°, doch ließ sich bei schnellem Erhitzen auch eine Temperatur von 230—233° erreichen.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1139 g Subst.: 0,1870 g CO_2, 0,0807 g H_2O. — 0,1586 g Subst.: 40,8 ccm N (17°, 761 mm).

$C_7H_{14}O_2N_4$	Ber. C 45,16	H 7,58	N 30,11
	Gef. „ 44,79	„ 7,93	„ 29,79.

cis-Cyclo-pentan-dicarbonsäure-dimethylester.

$C_5H_8(COOCH_3)_2$.

Das Anhydrid der dem Ester zugrunde liegenden Dicarbonsäure wurde nach den Angaben von Pospischill[1]) dargestellt und direkt in den *Dimethylester* übergeführt.

Zu dem Zwecke wurden 4 g des Anhydrids in der 20—25fachen Menge Methylalkohol gelöst und die Lösung unter Eiskühlung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Unter zeitweiligem Einleiten von Chlorwasserstoff wurde dann die Flüssigkeit 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht und hierauf in das gleiche Volumen kaltes Wasser gegossen. Die Salzsäure wurde mit Kaliumcarbonat neutralisiert und der Ester durch weitere Mengen von Kaliumcarbonat ausgesalzen. Die Lösung wurde 5—6 mal ausgeäthert, die vereinigten ätherischen Auszüge mit wenig Wasser gewaschen und sofort auf 150 ccm eingeengt. Die konz. Ätherlösung wurde zur Entfernung des Methylalkohols mehrere Male mit wenig Wasser gewaschen, und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das beim Abdestillieren des Äthers schließlich zurückbleibende, dunkelbraune Öl wurde durch Vakuumdestillation gereinigt. — Die Ausbeute an einem unter 13 mm Druck bei 124—125° siedenden Präparat betrug 3,1 g.

cis-Cyclopentan-1,3-dicarbon-dihydrazid.

$C_5H_8(.CO.NH.NH_2)_2$.

Läßt man 3,1 g Dimethylester zur gleichen Gewichtsmenge Hydrazinhydrat, das am eingeschliffenen Rückflußkühler im

[1]) B. 31, 1950 (1898).

Digitized by Google

schwachen Sieden erhalten wird, langsam hinzutropfen, so beginnt nach einigen Minuten die Krystallabscheidung und kurz darauf erstarrt das ganze zu einem ziemlich festen Krystallbrei, der noch eine Stunde vorsichtig über einer ganz kleinen Flamme erhitzt wird. Nach dem Erkalten wird das rohe Hydrazid mit Alkohol verrieben, abgesaugt und gründlich mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 2,6 g. Zur Reinigung wurde das Produkt aus 10 ccm 50-proc. Alkohol umkrystallisiert und zur Analyse im Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

21,88 mg Subst.: 36,030 mg CO_2, 14,705 mg H_2O. — 6,300 mg Subst.: 1,67 ccm N (18°, 724 mm). — 5,620 mg Subst.: 1,56 ccm N (15°, 717 mm).

$C_7H_{14}O_2N_4$	Ber. C 45,16	H 7,58	N 30,11	
	Gef. „ 44,92	„ 7,52	„ 29,14, 30,62.	

Der Schmelzpunkt des Hydrazids liegt bei 205—206°.

Di-azid. 1,1 g Dihydrazid werden in 2,3 ccm verdünnter Salzsäure (entsprechend 0,43 g Chlorwasserstoff) gelöst und mit 20 ccm Wasser verdünnt. Zu dieser Lösung läßt man unter fortgesetzter Kühlung durch Eiswasser aus einer Capillare eine eiskalte Lösung von 0,82 g Natriumnitrit in 8 ccm Wasser langsam zufließen. Die klare Lösung des Hydrazids trübt sich dabei allmählich unter Abscheidung kleiner Tröpfchen eines wasserhellen Öles. Sobald die ganze Menge der Nitritlösung eingetragen ist, wird mit Äther überschichtet und das abgeschiedene Öl durch vorsichtiges Umschütteln in den Äther gebracht. Die wäßrige Schicht wird weitere 4 mal mit Äther gründlich ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge werden zweimal mit wenig Wasser gewaschen und durch nicht zu lange fortgesetztes Schütteln mit feinkörnigem Chlorcalcium getrocknet. In der so hergestellten Ätherlösung ist das Diazid enthalten.

Di-urethan, $C_5H_8(NH.CO_2C_2H_5)_2$. Die Ätherlösung wird mit 8 ccm absolutem Alkohol versetzt und nun der Äther unter Anwendung eines hohen Destillieraufsatzes langsam, Tropfen für Tropfen abdestilliert.

Die auf etwa 15 ccm eingeengte Flüssigkeit wird mit weiteren 7 ccm Alkohol versetzt, 1 Stunde unter Rückfluß gekocht und der letzte Rest des Äthers durch *kurzes* Abstellen der Rückflußkühlung entfernt. Die nunmehr *rein alkoholische* Lösung erhält man weitere 2 Stunden im Sieden und läßt sie dann in einer Krystallisierschale im Exsiccator über konz. Schwefelsäure *bei gewöhnlichem Druck* eindunsten.

Dabei hinterbleibt eine farblose zäh-ölige Masse von schwachem Geruch, aus der sich an vielen Stellen spießige, zu dichten Sternen gruppierte Nadeln abscheiden. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß in dieser Substanz das gesuchte Urethan vorliegt, doch mußte, um die kostbare Substanz zu sparen, auf eine völlige Reinigung und auf die Analyse verzichtet werden.

Digitized by Google

cis-Cyclopentylen-1,3-diamin-dichlorhydrat (XII).

Die gesamte Menge des beim vorhergehenden Versuch gewonnenen Urethans wurde mit 8 ccm rauchender Salzsäure (37 Proc.) im Einschlußrohr 4 Stunden auf 120—130° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Inhalt des Rohres — eine klare Flüssigkeit, auf deren Oberfläche sich geringe Mengen eines schwarzbraunen Harzes abgeschieden hatten — mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, von einer harzigen Verunreinigung abfiltriert und das Filtrat im Vakuum möglichst weit eingeengt. Das hierbei zurückbleibende, gelblich gefärbte Öl erstarrt beim Abkühlen teilweise zu nadelförmigen Krystallen und stellt das erwartete Chlorhydrat des cis-1,3-Diamino-cyclopentans vor,

Überführung des Diamins in das Di-carbamid $C_5H_8(NH.CO.NH_2)_2$ (XIII).

Das rohe Chlorhydrat vom vorhergehenden Versuch wird in sehr wenig Wasser aufgenommen und mit 0,8 g Kaliumcyanat versetzt. Nach 24 Stunden wird die Flüssigkeit von geringen Mengen einer flockigen Verunreinigung abfiltriert und das Filtrat im Vakuum über Schwefelsäure stark eingedunstet. Hierbei scheidet sich fast die ganze Menge des gebildeten Chlorkaliums aus. Die ölige Mutterlauge läßt sich davon abgießen und erstarrt dann innerhalb kurzer Zeit zu einem dichten Krystallbrei, der auf Ton von der noch anhaftenden Mutterlauge befreit wird. Die so gewonnene Substanz wird aus sehr wenig heißem Wasser umgelöst und das reine Produkt abermals auf Ton getrocknet.

Der Schmelzpunkt, der von Zersetzung begleitet ist, liegt zwischen 212 und 219°.

Zur Identitätsprüfung dieses Harnstoffes mit dem früher beschriebenen aus Cyclo-azo-cyclo-pentan hergestellten Präparat wurden die drei Schmelzpunktsröhrchen, in denen sich das synthetische Produkt, der durch Ringsprengung gewonnene Körper und ein Gemisch dieser beiden Stoffe befanden, *gleichzeitig in demselben Schmelzpunktsapparat* erhitzt.

Dabei wurden folgende Beobachtungen gemacht:

	a) *Synthetisches Produkt*	b) *Mischung* von a und c	c) *Ringsprengungsprodukt.*
I	218/219°	218/219°	220°
II	212/213°	212/213°	216/17°.

Digitized by Google

Daraus ergibt sich, daß an der Identität der beiden Verbindungen nicht zu zweifeln ist.

Bei der Analyse des aus cis-Cyclopentan-dicarbonsäureester dargestellten Di-carbamids wurden folgende Werte erhalten, die freilich nicht genau stimmen, da wegen Mangel an Material eine völlige Reinigung der Substanz unmöglich war.

4,435 mg Subst.: 7,195 mg CO_2, 3,430 mg H_2O.

$C_7H_{14}O_2N_4$	Ber. C 45,16	H 7,58
	Gef. „ 44,26	„ 8,65.

Hydrierung des Mono-cyclopentadien-chinons (XIV).

Zur Hydrierung wurde das Palladiumkolloid (am besten 0,2 g) in wenig lauwarmem Wasser gelöst, mit 50 ccm 95-proc. Alkohol vermischt und in der Hydrier„birne" mit Wasserstoff gesättigt. Sodann wurde die alkoholische Substanzlösung hinzugefügt und unter Schütteln der Einwirkung des Wasserstoffs ausgesetzt.

Hydrierung I mit 0,1 g Kolloid.

Temperatur des Hydriergefäßes: 10—12°. (Wasserkühlung.) — In *85 Minuten* nahmen 2,329 g Substanz, in 100 ccm Alkohol gelöst 315 ccm Wasserstoff (gemessen über Wasser bei 20,5° und 775,7 mm Druck) auf.

Also aufgenommener Wasserstoff unter Normalverhältnissen 291,3 ccm.

Berechnet für 1 Doppelbindung 296,3 ccm.

Hydrierung II mit 0,2 g Kolloid.

Temperatur des Hydriergefäßes 10—11°.

In *15 Minuten* nahmen 2,337 g Substanz in 100 ccm Alkohol gelöst, 330 ccm Wasserstoff (gemessen über Wasser bei 17° und 765 mm Druck) auf.

Aufgenommener Wasserstoff auf Normal-Verhältnisse berechnet 306,2 ccm.

Berechnet für 1 Doppelbindung 297,3 ccm.

Nachdem die Aufnahme des Wasserstoffs beendet ist, findet man das Hydrierungsprodukt zum größten Teil als kleine, glitzernde Krystallblättchen am Boden des Hydriergefäßes und in der schwarzen Kolloidlösung eingebettet, von der es durch Absaugen auf der Nutsche getrennt wird. Zur Reinigung wird das zunächst noch sehr dunkel gefärbte Rohprodukt durch längeres Kochen unter Rückfluß in viel Alkohol gelöst und durch Tierkohle entfärbt. Unter Umständen muß man die Behandlung mit Tierkohle mehrmals wiederholen und erhält dann ein ganz farbloses oder schwach gelblich gefärbtes Filtrat, das auf etwa $^1/_3$ seines Volumens eingeengt wird. Beim Abkühlen

Digitized by Google

krystallisiert dann das Hydrierungsprodukt in sehr dünnen, rechteckigen Krystallblättchen, die sich häufig in den verschiedensten Richtungen durchwachsen.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1137 g Subst.: 0,3128 g CO_2, 0,0683 g H_2O. — 0,1483 g Subst.: 0,4070 g CO_2, 0,0876 g H_2O.

$C_{11}H_{12}O_2$	Ber. C 74,95	H 6,87	
	Gef. „ 75,05, 74,87	„ 6,72, 6,61.	

Beim Erhitzen im Capillarrohr beginnt die Verbindung bei 185—188° zu sintern und schmilzt unter geringer Zersetzung bei 190—191°.

Hydrierung von Di-cyclopentadien-chinon.

Auch bei dieser Hydrierung kam der Endpunkt der Hydrierung sehr scharf zum Ausdruck.

Hydrierung I mit 0,2 g Palladium-Kolloid.

Temperatur des Hydriergefäßes etwa 10° (Wasserkühlung); 4,0090 g Substanz nahmen in 200 ccm Alkohol 800 ccm Wasserstoff in 3—4 Minuten auf (gemessen über Wasser bei 16—17° und 765 mm).

Aufgenommener Wasserstoff unter Normalverhältnissen 742,4 ccm
Berechnet für 2 Doppelbindungen 765,2 ccm

Hydrierung II mit 0,2 g Palladium-Kolloid.

Temperatur des Hydriergefäßes 10°.

4,3050 g Substanz in 210 ccm Alkohol nahmen 860 ccm Wasserstoff in 3—4 Minuten auf (gemessen über Wasser bei 16—17° und 765 mm).

Aufgenommener Wasserstoff unter Normalverhältnissen 798,0 ccm.
Berechnet für 2 Doppelbindungen 803,0 ccm.

Das Hydrierungsprodukt ist in kaltem Alkohol noch bedeutend schwerer löslich, als das Ausgangsmaterial und findet sich nach Beendigung der Reaktion als feinkrystallinischer Bodensatz in der Hydrierbirne. Durch Absaugen auf der Nutsche erhält man das Produkt in Form stark glänzender Blättchen, die durch anhaftendes Kolloid grau gefärbt sind. Durch Kochen mit viel Alkohol läßt sich diese Substanz langsam in Lösung bringen, aus der dann durch zweimalige Behandlung mit Tierkohle das Kolloid entfernt wird. Beim Abkühlen der auf die Hälfte des Volumens eingeengten Lösung krystallisiert das Hydrierungsprodukt langsam in sehr dünnen, sechseckigen Blättchen, die sich als voluminöser, flaumiger Niederschlag absetzen.

Digitized by Google

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1974 g Subst.: 0,5679 g CO_2, 0,1442 g H_2O. — 0,1836 g Subst.: 0,5266 g CO_2, 0,1373 g H_2O.

$C_{16}H_{20}O_2$	Ber. C 78,62	H 8,25
	Gef. „ 78,48, 78,25	„ 8,17, 8,37.

Beim Erhitzen sintert die Substanz von 220—230° und schmilzt unter Zersetzung bei etwa 239—243°. Doch hängt die Schmelztemperatur sehr von der Geschwindigkeit des Erhitzens ab.

Über Cuprohalogenid-Molekülverbindungen der Azokörper;

von *Otto Diels* und *Werner Koll.*[1])

(Eingelaufen am 24. April 1925.)

Zur Begründung der Formel der in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen Cuprohalogenidverbindung war es wichtig, auch bei *möglichst einfach gebauten* Azokörpern von *unzweifelhafter* Struktur nach ähnlich zusammengesetzten Cuprohalogenid-Molekülverbindungen zu suchen.

Auch aus dem Grunde schien eine nähere Untersuchung wünschenswert, um diejenige Gruppierung im Moleküle herauszufinden, die für die Bildung der rot gefärbten Molekülverbindungen verantwortlich zu machen ist.

Mit Recht sagt H. Staudinger[2]): „Unter den organischen Verbindungen gibt es eine große Reihe von „Molekelverbindungen", bei denen eine Formel im Sinne der alten Strukturchemie nicht möglich ist; aber auch hier muß das Bemühen dahin gehen, schließlich Kenntnis zu erlangen, *welche Atome der Komponenten einer Molekelverbindung die eigentliche Bindung herbeiführen.* Man darf nicht auf ein derartiges Ziel verzichten und sich nicht mit der Annahme begnügen, daß bei einer „Molekelverbindung" Valenzkräfte von den einzelnen Molekeln ausgehen und so eine Bindung zustande komme."

---

[1]) Vgl. auch Werner Koll, Inaugural-Dissertation. Kiel 1925.

[2]) Helv. 7, 3 (1924).

Digitized by Google

Der Versuch, schwerlösliche Molekülverbindungen aliphatischer Azokörper darzustellen, hatte auch aus dem Grunde Interesse, weil sich vielleicht eine Möglichkeit bot, auf diese Weise die zersetzlichen Azoverbindungen zu „stabilisieren" und bequemer zugänglich zu machen.

Bei den aliphatischen Azoverbindungen tritt deutlich das Bestreben der miteinander doppelt gebundenen Stickstoffatome hervor, sich von ihren Substituenten zu befreien, um den stabilen Zustand des N_2-Moleküls zu erreichen.

Bei den Derivaten der Azo-dicarbonsäure verläuft dieser Zerfall im allgemeinen nach dem Schema:

$$ROOC.N{:}N.COOR = N_2 + CO + CO(OR)_2.$$

Bei den bisher nur in geringer Zahl bekannten aliphatischen Azo-Kohlenwasserstoffen und den von ihnen abgeleiteten C-Carbonsäurederivaten hingegen bieten sich dem Stickstoff zwei Möglichkeiten, die labile Anordnung —N:N— gegen eine stabilere einzutauschen:

Entweder werfen die beiden Stickstoffatome ihre Substituenten ab und streben so dem System maximaler Beständigkeit N_2 zu:

$$R_2{:}CH{-}N{:}N{-}CH{:}R_2 \longrightarrow N_2 + R_2{:}CH{-}CH{:}R_2,$$

wie dies z. B. am Azo-methan[1]) und am Azo-isobuttersäureester[2]) festgestellt worden ist.

Oder aber es weicht der Stickstoff der Azoform durch Umlagerung in ein Hydrazon aus:

$$R_2{:}CH{-}N{:}N{-}CH{:}R_2 \longrightarrow R_2{:}C{:}N.NH.CH{:}R_2,$$

wie z. B. beim ω-Azo-toluol[3]) oder Azo-isopropan.[4])

Daß diese Hydrazone dann leicht eine weitere Umwandlung durch Verseifung erleiden können, sei nur nebenbei erwähnt.

Gerade diese Hydrazon-Umlagerung mit ihren weiteren Folgen steht der Darstellung der aliphatischen Azoverbindungen, *die nach Ansicht von* H. Wieland[5]) *bei der Oxydation symmetrischer Dialkyl-hydrazine immer zunächst gebildet werden,* hindernd im Wege.

---

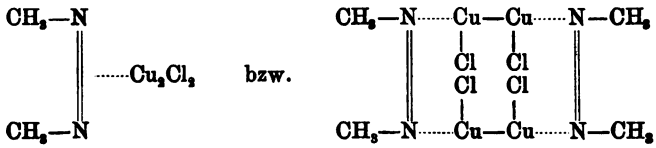
[1]) B. **42**, 2579 (1909). [2]) A. **290**, 1 (1896).
[3]) A. **376**, 265 (1910). [4]) Am. Soc. **44**, 2556 (1922).
[5]) H. Wieland, Die Hydrazine S. 41/42. Stuttgart 1913.

Digitized by Google

Es hat sich nun gezeigt, *daß es in mehreren Fällen gelingt, die labilen Azoverbindungen dadurch vor dem Zerfall oder weiteren Veränderungen zu schützen, daß man sie mit Cupro-halogeniden in verhältnismäßig beständige Molekülverbindungen überführen kann.*

Diese entsprechen nach Entstehung, Aussehen und Zusammensetzung durchaus der aus *Endomethylen-piperidazin* durch Behandlung mit Cuprichlorid gewonnenen Verbindung[1]), so daß deren Formel nunmehr ganz sicher feststeht.

So ließ sich durch Behandlung von *Hydrazo-methan-bis-hydrochlorid* mit *Cuprichlorid* mit Leichtigkeit eine Verbindung von der Formel I

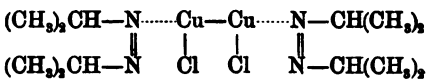


I.

darstellen und durch Umkrystallisieren aus warmer Kaliumchloridlösung in analysenreinem Zustande gewinnen. Wahrscheinlich ist sie identisch mit dem „braunroten, krystallinischen Niederschlag", dessen Bildung bereits J. Thiele[2]) bei der Bearbeitung des Hydrazomethans beobachtet, den er aber, wie es scheint, nicht näher untersucht hat.

Auch das Di-isopropyl-hydrazin $(CH_3)_2CH.NH.NH.CH(CH_3)_2$, daß durch eine Untersuchung von Lochte, Bailey und Noyes[3]) leicht zugänglich geworden ist, haben wir nach derselben Methode, nämlich durch Behandlung mit Cuprichlorid bequem in eine prachtvoll rot gefärbte Molekülverbindung des entsprechenden Azokörpers mit Cupro-chlorid überführen können.

Sie hat nach dem Ergebnis der Analyse die Zusammensetzung II.



II.

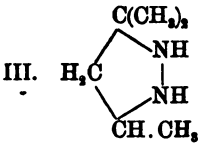
Auch für die Bildung dieser Verbindung liegt schon eine Angabe von Lochte, Noyes und Bailey[4]) vor, die bei der

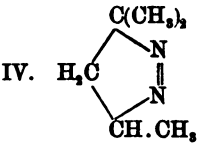
[1]) Vgl. voranstehende Abhandlung S. 245.
[2]) B. 42, 2578 (1909). [3]) Am. Soc. 43, 2597 (1921).
[4]) Am. Soc. 44, 2556 (1922).

Digitized by Google

Oxydation des trockenen Hydrazo-isopropan-chlorhydrats mit trockenem Cupri-oxyd „große rubinrote Krystalle" beobachten, die sich bei 88,5° unter Hinterlassung von Cupro-chlorid und Abgabe von Azo-isopropan zersetzen. Eine Analyse ist den genannten Forschern nicht geglückt, doch dürfte es kaum einem Zweifel unterliegen, daß es sich um die von uns definierte Molekülverbindung handelt.

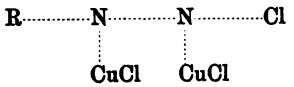
Auch *3,5,5-Tri-methyl-pyrazolidin* (III):





zu dem wir durch katalytische Reduktion von 3,5,5-Trimethyl-pyrazolin gelangt sind, gibt mit Cupri-chlorid eine orange gefärbte Molekülverbindung, die sich ohne Frage von der Dehydroverbindung IV ableitet.

Die Bildung *schwer löslicher, stark gefärbter Cuprohalogenid-Molekülverbindungen* scheint danach bei den einfachen Azokörpern eine ziemlich allgemeine Erscheinung zu sein. Sie gewinnt noch dadurch an Interesse, daß bereits Sandmeyer[1]) und Erdmann[2]) beim Eintropfen einer salzsauren Cupro-chloridlösung in Diazoniumsalzlösungen die *vorübergehende Bildung gelb bis rotbraun gefärbter Produkte beobachteten,* die wohl wichtige Zwischenkörper der *Sandmeyerschen Reaktion*" vorstellen und für die schon damals die Strukturformel:



angenommen worden ist. Die Farbenerscheinungen der beiden Arten von Molekülverbindungen — denn als solche sind auch die Zwischenprodukte der Sandmeyerschen Reaktion zweifellos aufzufassen — sind recht auffallend, *zumal, wenn man bedenkt, daß sowohl die anorganische Komponente wie auch die Diazoverbindungen und die aliphatischen Azokohlenwasserstoffe farblos oder jedenfalls nur sehr schwach gefärbt sind.*

---

[1]) B. 17, 1633 (1884). [2]) A. 272, 141 (1893).

Digitized by Google

Man wird dieses Phänomen, das an anderen Verbindungstypen schon in vielen Fällen beobachtet werden konnte, zu den Erscheinungen der *Halochromie* zu zählen haben.

An der *Zusammensetzung* der bisher studierten Molekülverbindungen fällt der *verschiedene* Gehalt an *Cuprochlorid* auf. Sichere Schlüsse auf die Faktoren, die den Wechsel in der Bindungsfähigkeit der Azogruppe verursachen, lassen sich aus dem vorliegenden Material noch nicht ziehen. Außer räumlichen Verhältnissen, die entweder 2 oder 1 oder gar kein Molekül in die Bindungssphäre der Azogruppe gelangen lassen, könnten auch die in neuerer Zeit häufiger zum Gegenstand der Forschung gemachten, wechselnden „Valenzansprüche" der verschiedenen Radikale zur Erklärung herangezogen werden.

Gerade diese Anschauung dürfte es verständlich erscheinen lassen, daß es gelang, die Derivate der Hydrazo-isobuttersäure mit Cupri-chlorid zur Azoverbindung zu oxydieren, — allerdings ohne das geringste Anzeichen für die Existenz einer Molekülverbindung — während die Oxydationswirkung der Cuprihalogenide offenbar nicht ausreicht, um im Hydrazo-benzol, Di-formyl-hydrazin, Di-acetyl-hydrazin und in den Derivaten der Hydrazo-di-carbonsäure dem System der Stickstoffatome die Azogruppierung aufzuzwingen.

Ebensowenig befremdet dann die Tatsache, daß Versuche, Cuprohalogenid direkt an Azoester oder Azobenzol anzulagern, ergebnislos verliefen.

Das Verhalten der sym. Dialkyl-hydrazine gegen Cuprihalogenide ließ es ganz besonders interessant erscheinen, einmal von dieser Seite her das Problem der *Diimid*darstellung in Angriff zu nehmen. Trotz der Mißerfolge von J. Thiele[1]), der zum Diimid durch vorsichtige Spaltung von Azo-dicarbonsäurederivaten zu gelangen hoffte, und trotz der negativen Resultate F. Raschigs[2]), der durch Oxydation von Ammoniak zum Ziele zu kommen suchte, war die Möglichkeit gegeben, über eine Cupro-chlorid-Molekülverbindung des Azowasserstoffs weiter zu kommen.

---

[1]) A. 271, 134 (1892).

[2]) F. Raschig, Schwefel- und Stickstoff-Studien. S. 221. Leipzig, Berlin 1924.

Digitized by Google

Da das bei der Oxydation von Hydrazin primär zu erwartende Diimid fast momentan im Sinne der Gleichungen:

$$HN:NH = N_2 + H_2; \qquad 2HN:NH = N_2 + H_2N.NH_2$$

zerfällt, so wäre es denkbar, es durch Bindung an Cuprohalogenid wenigstens in eine „metastabile" Form überzuführen.

Die bisher nach dieser Richtung angestellten Versuche scheinen Erfolg zu versprechen und sollen fortgesetzt werden.

Beschreibung der Versuche.

Cupro-chlorid-Molekülverbindung des Endomethylen-dehydropiperidazins.

An dieser Stelle soll nur noch auf das Verhalten der in der voranstehenden Abhandlung beschriebenen Verbindung gegen heiße Chlorammonium- oder Chlorkaliumlösung hingewiesen werden, das zu ihrer Reinigung Verwendung finden kann. Wird das *tief braunrote* Produkt mit starker Salmiak- oder Chlorkaliumlösung erhitzt, so wird es unter Entstehung einer nahezu *farblosen*, oder höchstens schwach gelblichen Lösung aufgenommen. Der dabei deutlich auftretende Geruch des freien Azokörpers kann als Beweis dafür gelten, daß die erwähnten Lösungsmittel eine Spaltung der Molekülverbindung in ihre *farblosen* Komponenten bewirken. Beim Abkühlen der heißen, farblosen Lösung verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten der *nicht* dissoziierten Molekülverbindung und man beobachtet daher in dem Maße, wie sich die Flüssigkeit abkühlt, eine immer stärker hervortretende Braunrotfärbung und schließlich die Abscheidung großer, glänzender Krystalle der Molekülverbindung.

Schüttelt man eine wäßrige Lösung von Endomethylendehydropiperidazin auf der Schüttelmaschine einige Stunden mit sehr fein gepulverten Cuprosalzen, so verschwindet der eigentümliche Geruch des Azokörpers nach und nach vollständig, und es bilden sich die charakteristisch orange oder rot gefärbten Cuprosalz-Molekülverbindungen.

So dargestellt, sind sie zur Analyse nicht rein genug. Aber es geht aus ihrer Bildung hervor, daß die Entstehung derartiger Molekülverbindungen keineswegs auf Cupro-chlorid oder -bromid beschränkt ist. Die gewonnenen Produkte zeigen folgende Farben: Mit Cu_2J_2 hellrot, mit CuCN orange, mit CuSCN blaßrot.

Digitized by Google

Azo-methan-Cupro-chlorid (I).

Als Ausgangsmaterial diente das nach Thiele[1]) durch Methylierung und Verseifung von Di-formyl-hydrazin gewonnene Hydrazo-methan-bis-hydrochlorid. Thiele beobachtete, daß eine wäßrige Lösung dieser Substanz mit Natriumacetat und Cuprisulfat einen braunroten krystallinischen Niederschlag bildet, über dessen Natur er sich nicht äußert.

Aus folgenden Versuchen geht hervor, daß es sich dabei zweifellos um eine Cupro-chlorid-Molekülverbindung des Azomethans handelt:

Durch Destillation einer kleinen Menge des Hydrazomethan-bis-hydrochlorids mit überschüssiger Natronlauge wird die Base in Freiheit gesetzt und in einer äquivalenten Menge verdünnter Essigsäure aufgefangen. Mit der so erhaltenen Lösung ihres Acetats werden folgende Umsetzungen vorgenommen:

1. Die Lösung wird mit Natriumacetatlösung und einigen Kubikzentimetern Cuprisulfatlösung versetzt. In der Kälte tritt keine Veränderung ein, jedoch beim Erwärmen bildet sich ein dunkelroter, mikrokrystallinischer Niederschlag *von ganz anderem Aussehen, als der von* Thiele *beschriebene.* Es wurde nicht näher untersucht, ob er Cuprooxyd oder eine andere Verbindung vorstellt.

2. Werden zu dem *kalten* Lösungsgemisch von Dimethyl-hydrazin-acetat, Natrium-acetat und Cuprisulfat *Cl'-Ionen* in Form von Salzsäure, Chlornatrium oder Cuprichloridlösung hinzugefügt, *so tritt sofort Verfärbung* ein und nach wenigen Augenblicken beginnt die Abscheidung der roten Krystalle, die den nach Thieles Angaben erhaltenen vollkommen gleichen. Aus der Verfärbung der Lösung und der Notwendigkeit der Anwesenheit von Cl'-Ionen läßt sich schließen, daß Cuprochlorid im Niederschlag enthalten sein muß, während sich die Anwesenheit einer leicht brennbaren organischen Komponente beim Erhitzen der roten Substanz auf dem Platinblech verrät. Daß in dieser organischen Komponente Azomethan vorliegt, ergab folgender Versuch:

In 20 ccm einer lauwarmen Lösung von Cuprochlorid in mäßig konz. Kaliumchloridlösung leitet man eine kleine Menge

[1]) B. 42, 2575 (1909.)

Digitized by Google

Azo-methangas — dargestellt nach der Vorschrift von J. Thiele[1]) — langsam ein. Sobald die Lösung einen Teil des Gases aufgenommen hat, beginnt die Krystallisation eines bräunlich ziegelroten Niederschlages, dessen Krystalle unter dem Mikroskop den oben erwähnten gleichen.

Die Darstellung größerer Mengen der roten Molekülverbindung gelingt auf folgende Weise: Das Hydrazo-methan-bishydrochlorid wird in einem beträchtlichen Überschuß von 2-normaler Natriumacetatlösung gelöst und so lange konz. Cuprichloridlösung hinzugetropft, bis keine Verfärbung mehr eintritt und die Flüssigkeit über dem ausgeschiedenen, ziegelroten Krystallniederschlag durch ihre schmutzig olivgrüne Farbe einen Überschuß von Cuprichlorid anzeigt.

Die roten Krystalle werden dann *sofort* auf der Nutsche abgesaugt, in einer nicht ganz gesättigten, 70° heißen Lösung von Kaliumchlorid unter lebhaftem Rühren gelöst, die Lösung im Heißwassertrichter bei gleicher Temperatur durch ein Faltenfilter *möglichst rasch* filtriert und schnell in Eiswasser abgekühlt. Die auf diese Weise gereinigte Substanz bildet schöne, rote Krystalle. Sie wird rasch abgesaugt, vorsichtig einige Male mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Chlorcalcium und Ätzkali getrocknet.

Die Umkrystallisation ist wegen des Entweichens von Azomethan mit großen Verlusten verbunden. Sie muß daher mit *kleinen* Substanzmengen (höchstens 5 g) und *so rasch als möglich* durchgeführt werden.

Zur Analyse wurde die einmal umkrystallisierte Substanz, die keinen Schmelzpunkt besitzt, sondern beim Erwärmen in die Komponenten zerfällt, nach dem Trocknen im Exsiccator benutzt.

Bei der Bestimmung der anorganischen Bestandteile wurde folgendermaßen verfahren: 2—3 g Substanz werden in einem Meßkolben von 200 ccm in etwa 40 ccm 15-proc., wäßrigem Ammoniak gelöst. Hierauf wird durch die Lösung längere Zeit Sauerstoff hindurchgeblasen, wobei die ganze Menge des Azomethans entweicht, ein Teil des Ammoniaks sich verflüchtigt und das *ein*wertige Kupfer in Cupri-tetrammin umgewandelt wird. Schließlich wird mit chlorfreier Salpetersäure schwach angesäuert und die abgekühlte Lösung bis zur Marke aufgefüllt.

Chlor wurde dann durch Fällung mit Silbernitrat in üblicher Weise bestimmt. — Zur *Kupfer*bestimmung wurde durch Abrauchen mit sehr

[1]) B. 42, 2580 (1909).

Digitized by Google

wenig Schwefelsäure die Salz- und Salpetersäure entfernt und das Metall auf elektrolytischem Wege niedergeschlagen und gewogen.

0,2756 g Subst.: 0,0925 g CO_2, 0,0556 g H_2O. — 0,8401 g Subst.: 31,3 ccm N (19°, 776,5 mm). — 0,2903 g Subst.: 0,1431 g Cu. — 0,2903 g Subst.: 0,1428 g Cu. — 0,2903 g Subst.: 0,3204 g AgCl. — 0,2903 g Subst.: 0,3197 g AgCl.

$C_4H_{12}N_4Cl_4Cu_4$

Ber.	C 9,88	H 2,36	N 10,95,	Cu 49,66		Cl 27,07
Gef.	„ 9,16	„ 2,26	„ 10,82	„ 49,31, 49,19		„ 27,30, 27,24.

Azo-isopropan-Cuprochlorid (II).

Das Bis-chlorhydrat des sym. Di-isopropyl-hydrazins wurde nach den Angaben von Lochte, Bailey und Noyes[1]) durch Hydrierung eines Gemisches von Aceton, Hydrazinhydrat und Salzsäure mit Platin-Gummiarabicum-Kolloid dargestellt.

Die von Lochte, Noyes und Bailey[2]) bei der Behandlung von Hydrazo-iso-propan-bis-chlorhydrat mit Cuprioxyd zum Azo-isopropan beobachtete rote Verbindung erhält man glatt auf folgende Weise:

In 120 ccm 2n-Natriumacetatlösung werden 6 g Hydrazo-isopropan-bis-chlorhydrat aufgelöst und unter Umschütteln eine ziemlich konz. Cuprichloridlösung hinzugetropft. Das Ende der Reaktion ist erreicht, wenn die Mutterlauge über den roten Krystallen durch einen Überschuß von Cuprichlorid schmutzig olivgrün erscheint. Der rote Niederschlag wird sofort auf der Nutsche abgesaugt, zweimal gut mit Wasser, einmal mit absolutem Alkohol gewaschen, noch einige Minuten auf der Nutsche trocken gesaugt und dann $^1/_2$ Stunde in einer *nicht* geheizten „Trockenpistole“ über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet. Auch hierbei ist darauf zu achten, daß die Pumpe abgestellt wird, sobald das Vakuum erreicht ist.

Umkrystallisieren läßt sich die Doppelverbindung nicht und auch längeres Trocknen im Vakuum ist wegen der Leichtigkeit ihres Zerfalls ausgeschlossen; sogar beim Waschen mit *Äther* tritt rasch eine Spaltung ein. Die ersten Analysen (I), bei denen ein durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther vorbereitetes Produkt verwendet wurde, führte *annähernd* zu dem Ergebnis, daß eine Verbindung der Zusammensetzung $C_6H_{14}N_2 . 2\,CuCl$ vorliegt. In Wahrheit ist dieses Resultat wahrscheinlich ein zufälliges. Es war durch die Vorbehandlung mit Äther so viel von der organischen Komponente weggewaschen, daß das Cupro-chlorid entsprechend angereichert war.

[1]) Am. Soc. 43, 2597 (1921). [2]) Am. Soc. 44, 2556 (1922).

Digitized by Google

I. (Mit Äther gewaschene Substanz.) 0,3525 g Subst.: 0,1323 g Cu (elektrolytisch). — 0,3525 g Subst.: 0,1319 g Cu. — 0,3525 g Subst.: 0,2933 g AgCl. — 0,3525 g Subst.: 0,2956 g AgCl.

$C_6H_{14}N_2.2CuCl$	Ber. Cu 40,73	Cl 22,72	
	Gef. „ 37,53, 37,42	„ 20,59, 20,74.	

II. (*nicht* mit Äther behandelte Substanz).

0,3929 g Subst.: 0,0955 g Cu. — 0,3929 g Subst.: 0,0952 g Cu. — 0,3929 g Subst.: 0,2106 g AgCl. — 0,3929 g Subst.: 0,2125 g AgCl.

$C_6H_{14}N_2.CuCl$	Ber. Cu 29,82	Cl 16,63
	Gef. „ 24,31, 24,23	„ 13,26, 13,38.

Macht man die nicht unwahrscheinliche Annahme, daß die Verbindung *Krystallwasser* enthält, das sich bei ihrer Zersetzlichkeit nicht entfernen läßt, so nähern sich bei beiden Analysen die gefundenen Werte denen eines Produktes mit $2H_2O$.

I. $C_6H_{14}N_2.2CuCl.2H_2O$	Ber. Cu 36,53	Cl 20,40	
	Gef. „ 37,53, 37,42	„ 20,59, 20,74.	
II. $C_6H_{14}N_2.CuCl.2H_2O$	Ber. „ 25,5	„ 14,25	
	Gef. „ 24,31, 24,23	„ 13,26, 13,38.	

Nimmt man die Reaktion zwischen sym. Di-isopropyl-hydrazin-bischlorhydrat und Cuprichlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in wäßrig alkoholischer Lösung vor, so scheidet sich die Molekülverbindung sehr viel langsamer in großen, schön rubinroten Prismen ab, die teilweise eine Länge von 1—2 cm erreichen. Die Haltbarkeit dieser Krystalle ist, selbst wenn sie in ein Glasgefäß mit kleinem schädlichen Raum eingeschlossen sind, auffallend gering und schon nach wenigen Stunden zeigen sich an den Krystalloberflächen Zersetzungserscheinungen.

Mit einer Lösung von Di-isopropyl-hydrazin-acetat, die man durch Destillation des Bis-chlorhydrats mit überschüssiger Natronlauge und Auffangen der Base in der äquivalenten Menge verdünnter Essigsäure erhält, lassen sich folgende Reaktionen ausführen:

1. Ein Teil der mit Natriumacetat vermischten Lösung liefert auf Zusatz von Cupriacetatlösung einen roten, feinkrystallinischen Niederschlag, der vielleicht eine Molekülverbindung des Azoköpers mit Cuproacetat vorstellt.

2. Setzt man im Reagenzglas zu einem Gemisch von Di-isopropyl-hydrazin-acetatlösung mit Natriumacetatlösung einige Tropfen Kaliumbromid- oder Kaliumcyanidlösung hinzu, so erfolgt auf Zusatz von Cupriacetatlösung die Bildung eines orangefarbigen, bzw. gelben krystallinischen Niederschlages, in denen wohl Molekülverbindungen mit Cuprobromid und Cuprocyanid vorliegen.

3,5,5-Trimethyl-dehydro-pyrazolidin-cuprochlorid.

Als Ausgangsmaterial diente 3,5,5-tri-methyl-pyrazolin, das nach dem Verfahren von Frey und Hofmann[1]) durch Umlagerung von Dimethylketazin mit Oxalsäure dargestellt worden war.

[1]) M. 22, 760 (1901).

Digitized by Google

Zur Hydrierung wurden 25 g des Pyrazolins in 113 ccm verdünnter Salzsäure (16,8 %) gelöst und weiterhin nach dem Verfahren von Skita gearbeitet. Dazu wurden in der Hydrierflasche zunächst 30 ccm Platingelatinekolloid (entsprechend 0,3 g Pt), 10 ccm „10-proc. Platinchlorid"lösung (entsprechend 0,1 g Pt) und 20 ccm 10-proc. Gummi arabicum-Lösung miteinander unter gutem Umschütteln vermischt. Nach Aufsetzen des Ventils wurde evakuiert und dann an der Skitaschen Apparatur 10 Minuten lang — bis zur Sättigung — mit Wasserstoff behandelt. In der Flasche befindet sich dann eine kolloidale Platinlösung, zu der die Substanz möglichst rasch unter Umschütteln hinzugefügt wurde. Die Hydrierung wurde dann bei 50° und unter 3 Atmosphären Druck durchgeführt. Ihre Dauer betrug 4—5 Stunden.

Nach Beendigung der Hydrierung flockte das Kolloid von selber aus und wurde von der Substanzlösung durch Filtration getrennt.

Einige Proben dieses Filtrats, in denen sich das Trimethyl-pyrazolidinchlorhydrat befinden mußte, lieferten auf Zusatz von Natriumacetatlösung und Cuprichlorid einen orangefarbigen krystallinischen Niederschlag, der zweifellos die Cuprochlorid-Molekülverbindung des 3,5,5-Trimethylcycloazopropans vorstellt. — Die Verbindung ist noch nicht näher untersucht worden.

Über Pyridon-methide;

von *Otto Mumm.*

(Mitbearbeitet von *K. Behrens, A. v. Fischer-Treuenfeld, G. Hingst, W. Lund, O. Mrozek, J. Sönksen* und *O. Tonn*).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

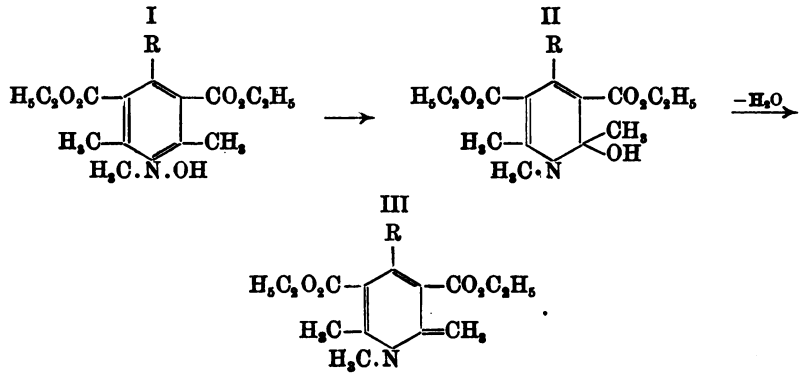
(Eingelaufen am 30. April 1925.)

Der Kollidin-dicarbonsäureester ist, nachdem Hantzsch ihn im Jahre 1882 durch seine elegante Synthese leicht zugänglich gemacht hatte, so oft Gegenstand der Untersuchung gewesen, daß kaum noch mit der Auffindung neuer interessanter Züge in seinem Verhalten gerechnet werden konnte. Dennoch war, wie ich in Gemeinschaft mit G. Hingst[1]) gezeigt habe, eine besonders merkwürdige Reaktion der Beobachtung ent-

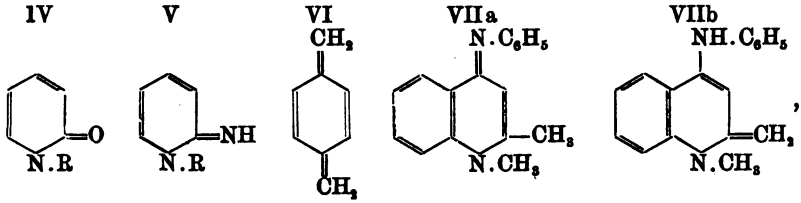
[1]) Z. Ang. **36**, 512 (1923). — B. **56**, 2301 (1923).

Digitized by Google

gangen: Die Umwandlung seines Jodmethylates oder des leichter zugänglichen Dimethylsulfat-Anlagerungsproduktes durch Natronlauge über die quartäre Ammoniumbase (I) und die Pseudobase (II) als Zwischenprodukte hinweg in einen intensiv gefärbten, gut krystallisierenden Stoff (III), der eine Methylenseitenkette enthält.[1])



Seiner Konstitution nach ist er vergleichbar dem Pyridon (IV) und dem Pyridon-imid (V) und steht in demselben Verhältnis zu jenem, wie die Chinonmethide (VI) zum Chinon.



Wegen dieser Beziehungen habe ich den neuen Körper, der auch als ein Methylen-dihydro-pyridin, oder nach H. Decker[2]) als ein Methylen-pyridan bezeichnet werden kann, ein Pyridonmethid genannt. Die analogen Verbindungen in der Chinolinreihe würden demnach Chinolon-methide heißen.

In diesem Umwandlungsprodukte des Kollidin-dicarbonsäureesters lag der erste in reinem krystallisierten Zustande isolierte Vertreter der Klasse der Pyridon- bzw. Chinolonmethide überhaupt vor.

---

[1]) In den Formeln I—III ist R = Methyl.

[2]) B. 38, 2496 (1905).

Digitized by Google

Zwar waren Verbindungen dieser Art bei verschiedenen Reaktionen, z. B. der Bildung der Cyanin-Farbstoffe[1]) als wichtige Zwischenprodukte erkannt, und ihre Existenz in Lösungen oder amorphen bzw. öligen Abscheidungen wohl mit Recht vermutet worden[2]), sie als chemische Individuen zu isolieren, war aber wegen ihrer außerordentlichen Unbeständigkeit niemals gelungen. Daran hat sich auch nach dem Erscheinen unserer ersten Veröffentlichung nichts geändert, obgleich inzwischen mehrere Arbeiten[3]) uns neue interessante Reaktionen dieser Körperklasse, auf die z. T. noch zurückzukommen sein wird, kennen gelehrt haben. Nur O. Fischer, E. Diepolder und E. Wölfel[4]) haben ganz neuerdings einen gut krystallisierenden Stoff beschrieben, für den sie von den beiden in Frage kommenden Strukturformeln eines Chinon-imids (VIIa) und eines Chinon-methids (VIIb), die letztere für die wahrscheinlichere halten.

In anderen heterocyclischen Reihen hatten sich schon früher einige wenige Stoffe entsprechender Zusammensetzung analysenrein herstellen lassen.[5])

Der zuerst am Kollidin-dicarbonsäureester aufgefundenen neuen Reaktion haben wir inzwischen eine breitere Basis gegeben. Dabei ist die Zahl der von uns hergestellten und untersuchten Pyridon-methide auf acht angewachsen, wobei zahlreiche Umwandlungsprodukte dieser einfachsten Vertreter nicht mitgezählt sind, obgleich sie die für Pyridon-methide charakteristische Verteilung der Doppelbindungen noch enthalten.

Alle diese Pyridon-methide sind in ihrem Bau dem zuerst von uns hergestellten Gliede dieser Gruppe sehr ähnlich, unterscheiden sich nur durch die Substituenten in γ-Stellung. Außer dem Pyridon-methid aus Kollidin-dicarbonsäureester haben wir

---

[1]) Vongerichten und Höfchen, B. 41, 3054 (1908). — W. König, B. 55, 3293 (1922).

[2]) H. Decker, B. 38, 2493 (1905). — W. Schneider, Z. Ang. 36, 512 (1923).

[3]) W. Schneider, K. Gärtner und A. Jordan, B. 57, 522 (1924). — W. Schneider, A. 438, 115 (1924). — W. König, B. 57, 891 (1924). — E. Rosenhauer, B. 57, 1291 (1924).

[4]) J. pr. 109, 59 (1925).

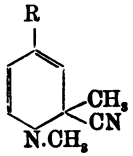
[5]) H. Decker und O. Klauser, B. 37, 520 (1904). — H. Decker, B. 38, 2493 (1905). — W. König, B. 56, 1547 (1923).

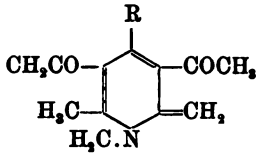
Digitized by Google

jetzt auch diejenigen in Händen, die statt des γ-Methyls *Wasserstoff*, *Äthyl*, *Isobutyl*, *Furyl*, *Phenyl*, *p-Methoxy-phenyl* oder *m-Nitro-phenyl* enthalten.

Die Darstellungsweise entspricht im allgemeinen der früher angewendeten. Die Formeln I—III geben demnach den Reaktionsverlauf wieder, wenn für R das betreffende Radikal eingesetzt wird.

Die Pseudobase (II) hat sich zwar in keinem Falle isolieren lassen, der Beweis für den angenommenen Reaktionsverlauf liegt aber darin, daß das der Pseudobase analog gebaute Pseudocyanid (VIII), das durch Umsetzung des Dimethylsulfatproduktes mit Kaliumcyanid in reinem Zustande erhalten werden kann, leicht durch Blausäureabspaltung in das Pyridon-methid übergeht:

VIII 

IX 

Für das Pyridon-methid mit Wasserstoff in γ-Stellung will ich statt des langen Namens 1,6-Dimethyl-3,5-dicarboxäthyl-2-pyridon-methid der Einfachheit halber die Bezeichnung Pyridon-methid schlechthin gebrauchen und die übrigen Stoffe entsprechend γ-Äthyl-, γ-Phenyl- usw. -pyridon-methid nennen. Um eine Wiederholung von Formeln zu vermeiden, soll die Natur des Radikals R in ihnen dadurch gekennzeichnet werden, daß der römischen Zahl, welche auf die betreffende Formel hinweist, nach folgender Tabelle noch ein Buchstabe hinzugefügt wird.

a für R = H	d für R = C_4H_9	g für R = $C_6H_4(OCH_3)$ (p)
b „ R = CH_3	e „ R = C_4H_3O	h „ R = $C_6H_4(NO_2)$ (m).
c „ R = C_2H_5	f „ R = C_6H_5	

Formel Ib stellt demnach die Ammoniumbase aus Kollidindicarbonsäureester dar.

Auf die gleiche Weise und mit gleicher Leichtigkeit lassen sich, wie Vorversuche gezeigt haben, auch Pyridon-methide erhalten, die in den Stellungen 3 und 5 statt Carboxäthyl, Säurereste, z. B. Acetylgruppen, enthalten (IX).

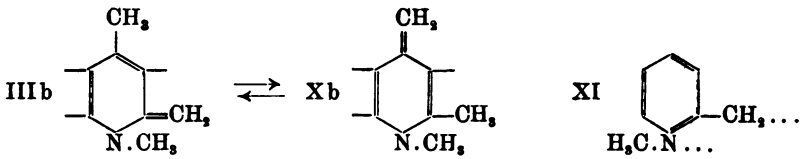
[1]) Mumm und Hingst, B. 57, 2304 (1923).

Digitized by Google

Alle diese Pyridon-methide bilden schöne gelbe bis rote Krystalle und lassen sich, mit alleiniger Ausnahme desjenigen aus Lutidin-dicarbonsäureester (IIIa) leicht analysenrein gewinnen.

Die Strukturformel stand von vornherein nur für diejenigen Pyridon-methide einwandfrei fest, die als γ-Substituenten entweder Wasserstoff, Furyl oder einen aromatischen Rest enthalten. Sie waren mit Sicherheit als α-Pyridon-methide (III) anzusprechen. Die übrigen Pyridon-methide, also diejenigen mit einem aliphatischen Reste in γ-Stellung konnten dagegen auch γ-Pyridon-methide (X) sein.

Tatsächlich existiert eins dieser Produkte, das γ-Methyl-pyridon-methid in zwei leicht ineinander umwandelbaren Isomeren, die im Verhältnis von α- und γ-Pyridon-methid (IIIb und Xb) stehen.[1])



Ein anderes, das γ-Äthyl-pyridon-methid (IIIc), tritt zwar selbst nur in einer einzigen Form auf, seine Lösungen enthalten aber neben der α-Verbindung, welche die Hauptmenge ausmacht, auch die isomere γ-Verbindung (Xc). Dies muß aus dem Verlaufe der noch zu besprechenden Hydrierung geschlossen werden, bei welcher außer der, der α-Verbindung entsprechenden unsymmetrischen Dihydroverbindung (XVI) in kleiner Menge das von der γ-Verbindung sich ableitende symmetrische Dihydroprodukt (XVII) entsteht. — Das γ-Isobutyl-pyridon-methid (IIId) scheint bei chemischen Umsetzungen gelegentlich als α-, ein anderes Mal als γ-Pyridon-methid, also tautomer, zu reagieren.[1])

Die Pyridon-methide zeichnen sich durch ungewöhnliche Reaktionsfähigkeit aus, besonders gegen Halogene, Sauerstoff, Wasserstoff, Wasser, Phenylhydrazin, Säuren, Halogenalkyle, Säurechloride, Schwefelkohlenstoff, Phenylsenföl und Phenylisocyanat. Die Ursache dafür muß in den sehr starken Partial-

[1]) Vgl. S. 308.

Digitized by Google

valenzen am Stickstoff und am Methylenkohlenstoff gesucht werden, die der neuen Körperklasse mehr den Charakter freier Radikale (XI) mit dreiwertigem Kohlenstoff und vierwertigem Stickstoff geben.

Es kann auch an ein Gleichgewicht zwischen diesen beiden Formen im Sinne H. Wielands[1]) gedacht werden.

Das Studium der Eigenschaften unserer Pyridon-methide schien also auch für das Valenzproblem von Bedeutung.

Von *Jod* werden spielend *zwei Atome* aufgenommen, wie es die Radikalformel verlangt.

Ebenfalls in Übereinstimmung mit ihr beträgt der *Sauerstoff*verbrauch *ein Molekül*, indem zunächst peroxydartige Verbindungen entstehen, die weiterhin einer komplizierten Umwandlung anheimfallen.[2]) Die Reaktionsfähigkeit der Pyridonmethide gegenüber Sauerstoff ist so groß, daß sie schon in festem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft leicht verändert werden, noch leichter in Lösungen. Es bestehen aber bei den bisher von uns untersuchten Pyridonmethiden doch erhebliche Unterschiede in der Empfindlichkeit gegen Sauerstoff. Verhältnismäßig am beständigsten, und in festem Zustande einige Wochen fast unverändert an der Luft haltbar, sind diejenigen mit einem aromatischen Reste in γ-Stellung, wohingegen die aliphatisch substituierten gegen Luft besonders empfindlich sind.

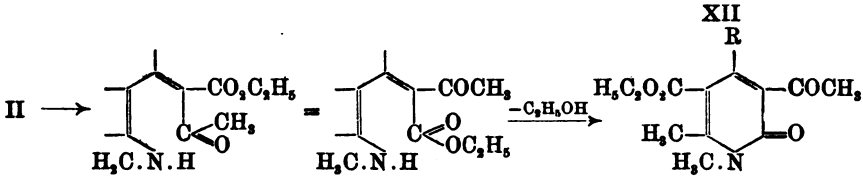
Wird ein Pyridon-methid in Wasser suspendiert, so nimmt letzteres alkalische Reaktion an, ein Zeichen, daß unter Aufnahme von Wasser eine kleine Menge der quartären Ammoniumbase (I) entstanden ist. Auf dieser Stufe macht aber die Reaktion nicht halt. Es tritt vielmehr allmählich eine sehr merkwürdige weitergehende Umwandlung ein, die durch Zusatz von etwas Natronlauge noch beschleunigt wird. Sie geht mit einer intermediären Aufspaltung des Pyridinkernes und darauffolgender Schließung des Ringes in anderer Richtung einher, und führt zu dem 1,6-Dimethyl-3-acetyl-5-carboxäthyl-α-pyridon, bzw. zu einem Substitutionsprodukte desselben (XII), das in Stellung 4 eines der oben aufgezählten sieben Radikale enthält.

---

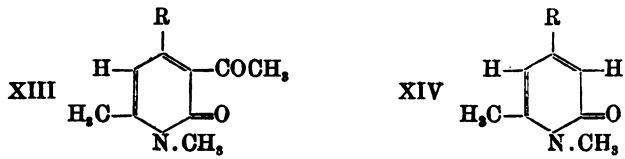
[1]) B. **53**, 1318 (1920). — B. **55**, 1806 (1922).

[2]) Mumm und Hingst, B. **57**, 2304 (1923).

Digitized by Google



Die Ketongruppe der Seitenkette haben wir durch Überführung in das Phenylhydrazon (XV), und die Carboxäthylgruppe durch Verseifung zur Säure nachgewiesen. Behandlung mit konz. Salzsäure führt unter Abspaltung der Carboxylgruppe zu 1,6-Dimethyl-3-acetyl-α-pyridonen (XIII). Diese werden durch heiße konz. Schwefelsäure unter Eliminierung von $COCH_3$ weiter in 1,6-Dimethyl-α-pyridone (XIV) umgewandelt, von denen eines, das 1,4,6-Trimethyl-α-pyridon[1]) bereits früher auf andere Weise synthetisiert worden, und seiner Konstitution nach bekannt war.



Die hier bei den quartären Ammoniumbasen beobachtete, mit ungewöhnlicher Leichtigkeit erfolgende Aufspaltung des Ringes ist bisher in der Pyridinreihe ohne Analogie. Sie läßt sich am ehesten der von Zincke[2]) aufgefundenen Umwandlung des Additionsproduktes von Dinitro-chlor-benzol an Pyridin in Abkömmlinge des Glutacondialdehyds, die bei der Einwirkung von Anilin eintritt, an die Seite stellen. Eine von A. Lipp und E. Widnmann[3]) studierte Pyridinringsprengung kann dagegen nicht gut zum Vergleich herangezogen werden, weil es sich dabei um Tetrahydropyridine handelt. Für die Chinolinreihe hat als erster Roser[4]) die Vermutung ausgesprochen, daß bei der Einwirkung von Alkali auf die Halogenalkylate statt der erwarteten Pseudobasen in Wirklichkeit Stoffe mit

[1]) J. L. Simonsen u. M. Nayak, Soc. 107, 792 (1915).
[2]) Vgl. V. Meyer u. P. Jacobson II, 3 S. 785 (1920).
[3]) B. 38, 2471 (1905). [4]) A. 272, 222 (1893).

Digitized by Google

geöffnetem Pyridinring erhalten werden[1]), ganz sichergestellt ist die Aufspaltung des Ringes aber nur bei solchen Chinolinabkömmlingen, die statt eines Kohlenwasserstoffrestes die Benzoylgruppe am Stickstoff enthalten.[2])

Die Bedingungen für eine Ringsprengung mit darauffolgender Schließung des Ringes in anderer Richtung (II → XII) sind auch bei der Darstellung der Pyridon-methide gegeben. Nur durch schnelles Arbeiten und gute Kühlung läßt sich das Eintreten dieser Reaktion vermeiden. Darin liegt auch die Ursache dafür, daß A. Hantzsch[3]), als er die Einwirkung von Alkali auf das Jodmethylat des Kollidin-dicarbonsäureesters studierte, statt des Pyridon-methids (IIIb) als Umwandlungsprodukt desselben gleich das 1,4,6-Trimethyl-3-acetyl-5-carboxäthyl-α-pyridon (XIIb) erhielt. Mit dieser Verbindung haben wir nämlich das eine seiner Abbauprodukte, das er vorläufig „N-Methyl-dicarbo-kollidylium-dehydrid" genannt hatte, identifiziert, während das von ihm als „N-Methyl-carbo-kollidyliumdehydrid" bezeichnete, sich als identisch mit unserem 1,4,6-Trimethyl-3-acetyl-α-pyridon (XIIIb) erwiesen hat.

Die Empfindlichkeit der von uns untersuchten Pyridonmethide gegen Wasser ist, ebenso wie diejenige gegen Sauerstoff, sehr verschieden. Hier ist aber die Empfindlichkeit umgekehrt gerade bei den gegen Luft ziemlich beständigen, in γ-Stellung aromatisch substituierten Pyridon-methiden besonders groß. Vielfach erleiden sie die Umwandlung bereits bei dem Versuch, sie aus gewöhnlichem Alkohol umzukrystallisieren, sonst bei etwas längerem Kochen damit.

In seinem Verhalten gegen Natronlauge weicht nur das γ-Nitrophenyl-pyridon-methid (IIIh) völlig von allen anderen Pyridon-methiden ab. Die Neubildung des Pyridinringes bleibt hier nach seiner Öffnung aus, und die Folge davon ist, daß das intermediäre Produkt mit offener Kette weitgehend weiter verändert wird. Unter Abspaltung von Methylamin, Kohlendioxyd und Wasser entsteht eine stickstofffreie, amorphe, schwarze Carbonsäure, die schon in Ammoniak spielend löslich

---

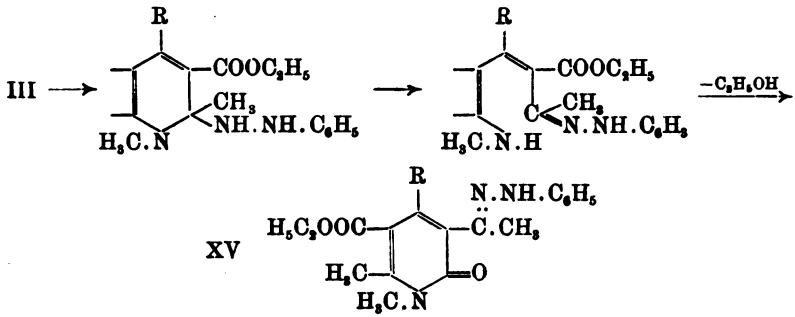
[1]) Vgl. hierzu vor allem auch A. Kaufmann u. P. Strübin, B. 44, 680 (1911).

[2]) A. Reissert, B. 38, 3415 (1905). [3]) B. 17, 1019 (1884).

Digitized by Google

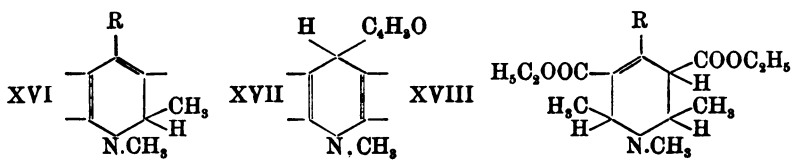
ist und durch Säuren wieder gefällt wird, deren Strukturformel aber bisher nicht völlig aufgeklärt werden konnte.

Ähnlich wie durch Wasser wird bei den Pyridon-methiden der Pyridinring besonders leicht auch durch *Phenylhydrazin* aufgespalten, und zwar schon wenn die Einwirkung in absoluter ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt. Das Reaktionsprodukt ist mit dem oben erwähnten Phenylhydrazon (XV) identisch:



Sehr leicht nehmen alle Pyridon-methide zwei Atome *Wasserstoff* auf, wenn man sie in Alkohol oder Hexan als Lösungsmittel bei Gegenwart von Platinmohr mit diesem Gase schüttelt. Sofern ihre Struktur als α-Pyridon-methide feststeht, kann auch die Formel der Dihydroverbindung (XVI) nicht zweifelhaft sein.

In einigen Fällen konnten auch die isomeren, *symmetrisch* gebauten Dihydroverbindungen[1]) (XVII) hergestellt werden. Besonders leicht erhält man die γ-Furylverbindung, nämlich durch Einwirkung von Natriumamalgam auf das Methylsulfatanlagerungsprodukt des γ-Furyl-lutidin-dicarbonsäureesters. Über diesen Stoff und einige weitere symmetrisch gebaute derartige Dihydroprodukte wird in Kürze in anderem Zusammenhange ausführlicher berichtet werden.

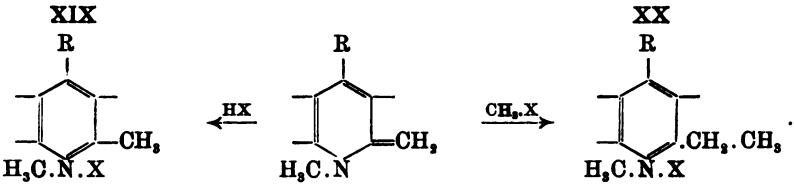


[1]) O. Mumm, O. Roder u. H. Ludwig, B. 57, 873 (1924).

Digitized by Google

Die symmetrischen und die unsymmetrischen Dihydroverbindungen unterscheiden sich dadurch, daß diese intensiver gefärbt sind als jene, und gewöhnlich[1]) basische Eigenschaften besitzen, die jenen fehlen. Ferner lassen letztere, sich in Eisessig mit Platinmohr als Katalysator viel leichter weiter hydrieren als erstere. Dabei bleibt die Reduktion auf der Stufe der Tetrahydroverbindung (z. B. XVIII) stehen, wahrscheinlich deshalb, weil nur an die Enden der im Kerne enthaltenen konjugierten Doppelbindung zwei Wasserstoffatome angelagert werden, während die noch übrig bleibende Doppelbindung unangegriffen bleibt. Diese Tetrahydroverbindungen sind ziemlich stark basisch.

Die Pyridon-methide sind Basen und addieren infolgedessen unter Salzbildung (XIX) Säuren. Dabei tritt das Wasserstoffatom an den Kohlenstoff der Methylenseitenkette, während der Säurerest von Stickstoff gebunden wird. Mit der Radikalnatur verschwinden die Farbe und die Unbeständigkeit.



Ebenso wie Säuren werden auch Jodmethyl und das einfacher zu handhabende Dimethylsulfat leicht und glatt addiert. Diese Reaktion ist besonders deshalb von Interesse, weil die Anlagerungsverbindungen (XX) bei der Behandlung mit Kalilauge neue, mit dem Ausgangsmaterial *homologe* Pyridonmethide liefern. Auf letztere läßt die gleiche Reaktion sich von neuem anwenden. Man hat es also in der Hand, eine oder mehrere Methylgruppen in das ursprüngliche Pyridon-methid neu einzuführen. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß nach dem Ersatz eines oder beider Wasserstoffatome der Methylengruppe in Stellung 2 durch Methyl auch noch eine intramolekulare Umlagerung eintreten kann, derart, daß die Methylenseitenkette sich nunmehr in Stellung 6 ausbildet.

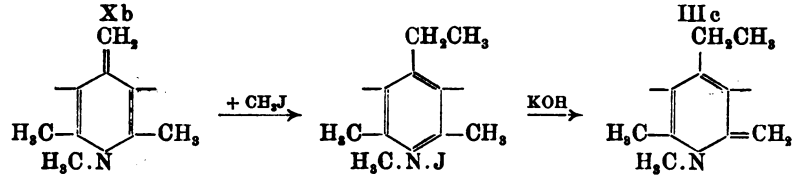
[1]) Es kommt hier sehr auf die Natur des γ-Substituenten an. So ist die dem γ-Nitrophenyl-pyridon-methid (IIIh) entsprechende Dihydroverbindung keine Base.

Digitized by Google

XXI

Auf diese Weise haben wir bei dem γ-Phenyl-pyridon-methid (IIIf) nacheinander zwei Methylgruppen eingeführt, und es scheinen damit noch nicht alle Möglichkeiten erschöpft zu sein.

Mit Hilfe dieser Reaktion sind wir allem Anschein nach nun auch in der Lage, zu entscheiden, welches der beiden oben[1]) erwähnten Isomeren des Pyridon-methids aus Kollidin-dicarbonsäureester ein α- (III), und welches ein γ-Pyridon-methid (X) ist. Letzteres muß mit Dimethylsulfat oder Jodmethyl bei nachheriger Behandlung mit Kalilauge in das uns schon bekannte γ-Äthyl-pyridon-methid (IIIc) übergehen:



Wie Zatti und Ferratini[2]) gezeigt haben, ist die Methylenseitenkette des den Pyridon-methiden vergleichbaren 2-Methylen-1,3,3-trimethylindolins ebenfalls einer weiteren Methylierung zugänglich.

Ähnlich wie Jodmethyl lagert sich auch *Benzoylchlorid* an unsere Pyridon-methide an. Die Versuche sind noch in Arbeit.

Besonders merkwürdig ist das Verhalten der Pyridon-methide gegen *Schwefelkohlenstoff*, *Phenylsenföl* und *Phenylisocyanat*. Wenn man die Komponenten in Äther oder in anderen Lösungsmitteln bei gewöhnlicher Temperatur zusammenbringt, so scheiden sich alsbald schwer lösliche feste, meist rote, bisweilen auch violette oder gelbe Reaktionsprodukte ab. Die Reaktion ist von W. Schneider[3]) an in Substanz nicht isolierten Pyridon-methiden aufgefunden worden. Seinem Vorschlage, sie auf unsere krystallisierten Vertreter dieser Körper-

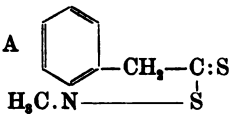
[1]) S. 276. [2]) Gazz. 20, 711 (1890). — 21, 309 (1891).
[3]) Z. Ang. 36, 512 (1923). — W. Schneider, K. Gaertner, und A. Jordan, B. 57, 522 (1924).

Digitized by Google

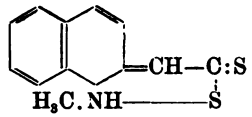
klasse zu übertragen, bin ich um so lieber nachgekommen, als ich hoffte, daß sich durch Herbeiführung intramolekularer Ringschlüsse, wofür bei uns im Gegensatz zu Schneider die Möglichkeit gegeben war, ein strenger Beweis für die Konstitution der neuen Stoffe würde erbringen lassen, was trotz zahlreicher dahinzielender Versuche bisher nicht gelungen war.

Auch konnte nach meinen Erfahrungen die von W. Schneider den Schwefelkohlenstoff-Produkten beigelegte Formel (XXII A) nicht richtig sein. Wären sie nämlich als innere Salze einer Thio-carbonsäure aufzufassen, so müßten sie entgegen dem Befund, wie die übrigen Salze, farblos sein. Die von E. Rosenhauer[1]) kürzlich einem analogen Produkte der Chinolinreihe beigelegte Formel (XXII B) scheint ebensowenig möglich, weil eine Salzbildung in der in ihr angenommenen Weise bei Pyridonmethiden bisher niemals beobachtet worden ist.

XXII A

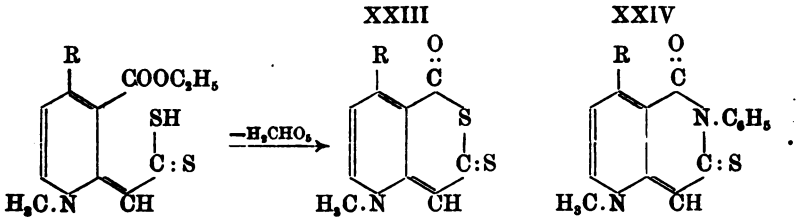


XXII B



Das Ergebnis unserer Versuche mit Schwefelkohlenstoff war, daß die primären Additionsprodukte in Übereinstimmung mit meinen Erwartungen gleich noch 1 Molekül Alkohol abspalten, was nur im Sinne folgender Gleichung möglich ist:

XXIII XXIV



Da nun die bicyclischen Stoffe (XXIII) sich, ebenso wie die additionellen Verbindungen von Schneider und von Rosenhauer, durch starke Farbigkeit auszeichnen, muß auch die Verteilung der Doppelbindungen in beiden Fällen die gleiche sein. Es ergibt sich für letztere demnach als einzig mögliche Formel die in obiger Gleichung dem Zwischenprodukte beigelegte.

[1]) B. 57, 1291 (1924).

Digitized by Google

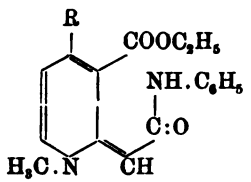
In ähnlicher Weise verläuft die Reaktion zwischen unseren Pyridon-methiden und Phenylsenföl. Auch hier entstehen unter Abspaltung eines Moleküls Alkohol gleich bicyclische Verbindungen (XXIV) von meist dunkelroter Farbe. Die Additionsprodukte können demnach nur entsprechend der für die Schwefelkohlenstoffverbindung angenommenen Formel konstituiert sein.

Die bicyclischen Stoffe (XXIV) spalten beim Kochen mit verdünnten Säuren Schwefelwasserstoff ab. Darin liegt der Beweis dafür, daß die Ringbildung in der angegebenen Weise erfolgt und nicht etwa das Schwefelatom Ringglied ist.

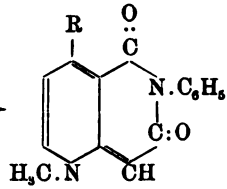
Allylsenföl, mit dem Schneider, Gaertner und Jordan[1]) keine analogen Verbindungen erhalten konnten, reagierte bei uns ebenso wie Phenylsenföl.

Beim Phenylisocyanat ist es uns in den meisten Fällen gelungen, neben den auch hier leicht entstehenden bicyclischen (also alkoholärmeren) Produkten (XXVI) die primären einfachen Anlagerungsverbindungen (XXV) zu isolieren.

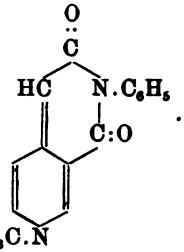
XXV



XXVI



XXVIIb



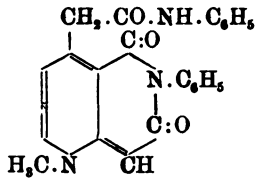
Da diejenigen Pyridon-methide, die in γ-Stellung aliphatisch substituiert sind, als α- oder γ-Pyridon-methide zu reagieren vermögen, kann bei ihnen die Einwirkung von Phenylisocyanat zu zwei verschiedenen, isomeren Verbindungen (XXVI und XXVII) führen.

Es ist auch die Möglichkeit gegeben, daß statt *eines, zwei* Mol Phenylisocyanat mit einem Mol Pyridon-methid in Reaktion treten, indem sich nach Eintritt des ersten Mols Isocyanat infolge einer intramolekularen Umlagerung an anderer Stelle des Moleküls (sei es in α'- oder in γ-Stellung) eine neue Methylenseitenkette ausbildet, die dann ebenfalls mit Phenylisocyanat reagiert.

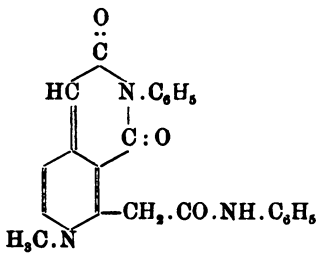
[1]) A. a. O. S. 525.

Digitized by Google

XXVIIIb



XXIXb

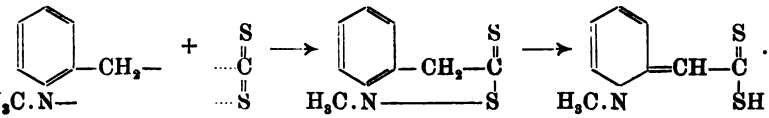


Für beide Möglichkeiten (XXVIIIb und XXIXb) haben wir Beispiele aufgefunden.

In allen Umsetzungsprodukten mit Schwefelkohlenstoff, Phenylsenföl und Phenylisocyanat ist, wie die Formeln erkennen lassen, noch die für die Pyridon-methide charakteristische Verteilung der Doppelbindungen enthalten. Daher die intensive Farbe. Andererseits ist durch die Verankerung der Methylenseitenkette im Ringe die Beständigkeit viel größer geworden als bei den Pyridon-methiden. Bei der Salzbildung, die, sofern nicht durch negative Gruppen die basischen Eigenschaften zu sehr abgeschwächt sind, in gleicher Weise erfolgt, wie bei den Pyridon-methiden selbst, verschwindet mit der für die Pyridonmethide charakteristischen Verteilung der Doppelbindungen auch die intensive Farbe. Es tritt Aufhellung von Rot nach Gelb ein.

Die große Leichtigkeit, mit der die Umsetzung der Pyridonmethide mit Schwefelkohlenstoff, Phenylsenföl oder Phenylisocyanat erfolgt, läßt die Radikalformel am besten verstehen. Der erste Schritt dürfte, wie ich in Übereinstimmung mit W. Schneider annehme, in einer Absättigung der beiderseitigen Partialvalenzen bestehen, die um so leichter eintritt, als dabei ein Fünfring gebildet wird. Das unter Umwandlung der Partialvalenzen in volle Valenzen zunächst entstehende innere Salz zerfällt dann aber sofort wieder intramolekular in Säure und Base, weil erstere sehr schwach ist. Der Fünfring wird also in allen Fällen — auch bei den Schwefelkohlenstoffprodukten — gleich wieder gesprengt unter Rückbildung der den Pyridon-methiden eigentümlichen Gruppierung. Folgende Formelreihe zeigt den Reaktionsverlauf für Schwefelkohlenstoff als Beispiel:

Digitized by Google



Der hiernach naheliegende Gedanke, auch die Einwirkung von Ketenen auf Pyridon-methide zu studieren, ist über das Stadium der Vorversuche noch nicht hinausgekommen.

Die Arbeit ist teilweise von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unterstützt worden, wofür ich ihr meinen ergebensten Dank ausspreche.

Versuche.[1])

1. Dimethylsulfat-Anlagerungsprodukte der Pyridin-dicarbonsäure-ester.

Als Ausgangsmaterialien dienten der Lutidin-dicarbonsäure-ester und die entsprechenden γ-substituierten Stoffe, die nach der bekannten Hantzschen Synthese über ihre Dihydroverbindungen als Zwischenprodukte gewonnen wurden.

Zu ihrer Umwandlung in die Dimethylsulfat-Anlagerungsprodukte werden die Ester mit ungefähr 10 Proc. mehr, als der berechneten Menge entspricht, an säurefreiem, frisch destilliertem Dimethylsulfat gut gemischt, die Mischung unter sorgfältigem Fernhalten von Wasserdampf im Verlaufe von 2 Stunden im Wasserbade allmählich auf 80—90° erwärmt und noch einige Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nur beim Kollidin-dicarbonsäure-ester darf, um Nebenreaktionen zu vermeiden, die Temperatur nicht über 60—65° gesteigert werden. Während des Erwärmens werden die Mischungen immer zähflüssiger und erstarren, teilweise schon in der Hitze, teilweise beim Abkühlen, wenn auch mitunter erst nach längerem Stehen, zu weißen Krystallkuchen. Die Dimethylsulfat-Anlagerungsprodukte sind löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich

[1]) Der Anteil meiner Mitarbeiter an der Untersuchung ergibt sich aus folgender Übersicht, in der dem Namen jedes Einzelnen das von ihm bearbeitete Pyridon-methid in Klammern hinzugefügt ist: K. Behrens (γ-Methoxyphenyl- und γ-Nitrophenyl-pyridon-methid), A. v. Fischer-Treuenfeld (γ-Äthyl-pyridon-methid), G. Hingst (γ-Methyl-pyridon-methid), W. Lund (Pyridon-methid), O. Mrozek (γ-Isobutyl-pyridon-methid), J. Sönksen (γ-Furyl-pyridon-methid) und O. Tonn (γ-Phenyl-pyridon-methid).

Digitized by Google

in Äther und Petroläther. Will man die Rohprodukte direkt weiter verarbeiten, wozu sie genügend rein sind, so befreit man ihre wäßrigen Lösungen durch Ausäthern von unverändertem Ausgangsmaterial, wobei man Sorge trägt, daß der gelöst gebliebene Äther durch Einbringen der Lösungen ins Vakuum wieder beseitigt wird. Zur völligen Reinigung werden die Dimethylsulfat-Produkte am besten aus Aceton umkrystallisiert, eventuell nachdem sie vorher zwecks Herauslösens des überschüssigen Dimethylsulfats mit absolutem Äther durchgeschüttelt wurden. Nur bei den Anlagerungsprodukten an Lutidin-dicarbonsäure-ester und an γ-Methoxyphenyl- sowie an γ-Nitrophenyl-lutidin-dicarbonsäureester gelang die Reindarstellung nicht. Sie sind deshalb als Rohprodukte weiter verarbeitet worden.

Parvolin-dicarbonsäure-ester-methylsulfat. Schmelzp. 130,5°.

0,1741 g Subst.: 0,3182 g CO_2, 0,1052 g H_2O.

$C_{17}H_{27}O_8NS$	Ber. C 50 34	H 6,72	
	Gef. „ 49,86	„ 6,76.	

Isobutyl-lutidin-dicarbonsäure-ester-methylsulfat. Feine, weiße Nadeln, die bei 103° sintern und bei 115° schmelzen.

0,1419 g Subst.: 0,2734 g CO_2, 0,0936 g H_2O. — 0,1232 g Subst.: 3,5 ccm N (23°, 758 mm).

$C_{19}H_{31}O_8NS$	Ber. C 52,63	H 7,21	N 3,23
	Gef. „ 52,56	„ 7,38	„ 3,21.

4-Furylverbindung. Lange weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 152 bis 153°.

0,1380 g Subst.: 0,2618 g CO_2, 0,0743 g H_2O. — 0,2555 g Subst.: 7,2 ccm N (21,5°, 763 mm).

$C_{19}H_{25}O_9NS$	Ber. C 51,45	H 5,68	N 3,16
	Gef. „ 51,75	„ 6,02	„ 3,21.

4-Phenylverbindung. Weiße Täfelchen vom Schmelzp. 150—152°.

0,1511 g Subst.: 0,3074 g CO_2, 0,0830 g H_2O. — 0,2118 g Subst.: 5,8 ccm N (17°, 765 mm). — 0,2312 g Subst.: 0,1204 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{27}O_8NS$	Ber. C 55,60	H 6,00	N 3,09	S 7,07
	Gef. „ 55,50	„ 6,15	„ 3,20	„ 7,15.

2. *Pseudo-cyanide* (VIII).

Zur eiskalten konzentrierten Lösung des betreffenden Methylsulfat-Anlagerungsproduktes wird etwas mehr als die berechnete Menge Kaliumcyanid, ebenfalls in kalter konzentrierter Lösung, hinzugefügt. Das Pseudocyanid scheidet sich meist

Digitized by Google

anfangs ölig ab, erstarrt dann aber bald krystallinisch. Außer in Wasser, worin die Stoffe unlöslich sind, lösen sie sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht. Nur diejenigen Pseudo-cyanide, die sich vom Lutidin-dicarbonsäure-ester selbst oder von seinen in γ-Stellung aromatisch substituierten Analogen ableiten, sind in Äther und Petroläther unlöslich. Beim Erhitzen oder meist schon beim längeren Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur spalten sie Blausäure ab unter Bildung der entsprechenden Pyridon-methide (III).

VIII a. Weiße Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 181°.

0,1261 g Subst.: 0,2837 g CO_2, 0,0780 g H_2O. — 0,1173 g Subst.: 9,7 ccm N (20°, 766 mm). — 0,2608 g Subst. in 14,85 g Benzol: 0,309° Depression.

$C_{15}H_{20}O_4N_2$	Ber. C 61,62	H 6,90	N 9,61	Mol-Gew.	292
	Gef. „ 61,38	„ 6,92	„ 9,33	„	286.

VIII c. Schmelzp. 92°. Aus Hexan.

0,1186 g Subst.: 0,2774 g CO_2, 0,0818 g H_2O. — 0,1181 g Subst.: 9,3 ccm N (20°, 761 mm).

$C_{17}H_{24}O_4N_2$	Ber. C 63,72	H 7,55	N 8,74
	Gef. „ 63,81	„ 7,71	„ 9,04.

VIII d. Aus Hexan weiße Nadeln vom Schmelzp. 67°.

0,1452 g Subst.: 0,3455 g CO_2, 0,1032 g H_2O. — 0,3533 g Subst. lieferten so viel NH_3, wie 20,0 ccm $^n/_{10}$-HCl entspricht.

$C_{19}H_{28}O_4N_2$	Ber. C 65,48	H 8,10	N 8,04
	Gef. „ 64,91	„ 7,95	„ 7,93.

VIII g. Aus Alkohol rechteckige Tafeln. Schmelzp. 117—118°.

0,1225 g Subst: 0,2995 g CO_2, 0,0758 g H_2O. — 0,1623 g Subst.: 10,2 ccm N (19°, 770 mm).

$C_{22}H_{26}O_5N_2$	Ber. C 66,33	H 6,53	N 7,04
	Gef. „ 66,70	„ 6,92	„ 7,33.

VIII h. Aus Alkohol vierseitige Prismen. Schmelzp. 151,5°.

0,1214 g Subst.: 0,2727 g CO_2, 0,0634 g H_2O. — 0,1707 g Subst.: 15,8 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{21}H_{22}O_6N_2$	Ber. C 61,02	H 5,57	N 10,17
	Gef. „ 61,26	„ 5,84	„ 10,56.

3. *Pyridon-methide* (III).

Die Bedingungen, die bei der Umwandlung der Dimethylsulfat-Anlagerungsprodukte durch Natronlauge in die zugehörigen Pyridon-methide innegehalten werden müssen, sind von Fall zu

Digitized by Google

Fall etwas verschieden. Meistens gelingt die Reaktion, wenn die konzentrierte Lösung des Methylsulfatproduktes unter sorgfältiger Kühlung mit einem kleinen Überschuß kalter 2 n-Natronlauge versetzt wird. Bei der Darstellung des γ-Furyl-pyridon-methids (III e) wird sonst ebenso gearbeitet, nur mit dem Unterschiede, daß die Lösung des Methylsulfatproduktes umgekehrt zu der gut gekühlten Natronlauge hinzugefügt wird. Bei den beiden Pyridon-methiden, die sich vom Lutidin- und Parvolin-dicarbonsäure-ester ableiten, muß, wenn der Versuch gelingen soll, außerdem noch sehr konzentrierte (etwa 30-proc.) Natronlauge im Überschuß verwendet werden. Die Pyridon-methide scheiden sich meist erst ölig ab, erstarren aber bei kräftigem Rühren nach kurzer Zeit. Die überschüssige Natronlauge wird dann abgegossen, 1—2 mal mit eiskaltem Wasser nachgespült, abgesaugt und schnell getrocknet.

Beim γ-Nitrophenyl-pyridon-methid (III h) war es nötig, das ausfallende Öl sofort mit Äther aufzunehmen, die Lösung mit Natriumsulfat kurz zu trocknen und den Äther im Vakuum abzudunsten, wobei das Pyridon-methid in festem Zustande zurückbleibt.

Die Pyridon-methide sind in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht, in Äther und Hexan etwas schwerer löslich. — Die Rohausbeute beträgt durchschnittlich 80—90 Proc.

Das 1,6-Dimethyl-3,5-dicarboxäthyl-pyridon-methid (III a) ist nicht in analysenreinem Zustande erhalten worden. Für Reaktionen mit diesem Pyridon-methid wurde der ätherische Auszug des Rohproduktes verwendet.

Perchlorat. Aus Alkohol weiße Nadeln vom Schmelzp. 110°.

0,1568 g Subst.: 0,2652 g CO_2, 0,0803 g H_2O.

$C_{14}H_{20}O_8NCl$	Ber. C 45,96	H 5,51
	Gef. „ 46,16	„ 5,60.

Das 1,4,6-Trimethyl-3,5-dicarboxäthyl-pyridon-methid (III b) und einige Umwandlungsprodukte desselben sind an anderer Stelle[1]) beschrieben worden.

1,6-Dimethyl-4-äthyl-3,5-dicarboxäthyl-pyridon-methid (III c). Erst aus absolutem Alkohol und dann aus absolutem Äther umkrystallisiert, bildet es hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 78°.

0,1002 g Subst.: 0,2404 g CO_2, 0,0698 g H_2O. — 0,1008 g Subst.: 4,4 ccm N (22°, 756 mm).

[1]) Mumm u. Hingst, B. 56, 2301 (1923).

Digitized by Google

$C_{16}H_{23}O_4N$	Ber. C 65,53	H 7,85	N 4,77
	Gef. „ 65,45	„ 7,80	„ 4,95.

Perchlorat. Aus Alkohol oder Wasser farblose Würfel vom Schmelzpunkt 111,5°.

0,0974 g Subst.: 0,1740 g CO_2, 0,0551 g H_2O.

$C_{16}H_{24}O_6NCl$	Ber. C 48,79	H 6,15
	Gef. „ 48,74	„ 6,33.

IIId. Aus Hexan gelbe Nadeln vom Schmelzp. 47°. Es wird an der Luft sowohl in festem Zustande, wie in Lösungen, schnell zu einem schwarzen Öle oxydiert. Bei Luftausschluß läßt es sich einige Tage fast unverändert aufbewahren.

0,0985 g Subst.: 0,2446 g CO_2, 0,0787 g H_2O. — 0,2802 g Subst. lieferten so viel NH_3, wie 8,8 ccm $^n/_{10}$-HCl entspricht.

$C_{18}H_{27}O_4N$	Ber. C 67,25	H 8,47	N 4,36
	Gef. „ 67,75	„ 8,94	„ 4,41.

Perchlorat. Aus Wasser und Alkohol weiße Tafeln vom Schmelzpunkt 140—141°.

0,0956 g Subst.: 0,1790 g CO_2, 0,0538 g H_2O. — 0,1660 g Subst.: 4,9 ccm N (22°, 762 mm).

$C_{18}H_{28}O_6NCl$	Ber. C 51,23	H 6,69	N 3,32
	Gef. „ 51,08	„ 6,30	„ 3,36.

Pikrat. Aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 117—118°.

0,1038 g Subst.: 0,1976 g CO_2, 0,0532 g H_2O. — 0,0897 g Subst.: 7,7 ccm N (19°, 771 mm).

$C_{24}H_{30}O_{11}N_4$	Ber. C 52,35	H 5,49	N 10,18
	Gef. „ 51,93	„ 5,73	„ 10,03.

IIIe. Fällt beim Umkrystallisieren aus Hexan zuerst als Öl, das aber alsbald zu rotbraunen Krystalltafeln vom Schmelzp. 81° erstarrt. Da es sich an der Luft infolge von Oxydation sehr bald dunkler färbt, muß es möglichst schnell analysiert werden.

0,1158 g Subst.: 0,2753 g CO_2, 0,0654 g H_2O. — 0,2576 g Subst.: 9,2 ccm N (14°, 757,5 mm).

$C_{18}H_{21}O_5N$	Ber. C 65,23	H 6,39	N 4,22
	Gef. „ 64,86	„ 6,32	„ 4,18.

Perchlorat. Aus Alkohol Nadeln vom Schmelzp. 156—157°. — Pikrat. Aus Alkohol gelbe filzige Nadeln vom Schmelzp. 119—120°.

IIIf. Das Rohprodukt wird zur Vorreinigung erst einmal aus absolutem Äther und dann aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Wasserhaltiger Alkohol wandelt es unter Aufspaltung des Pyridinringes in später zu beschreibender Weise um. — Kleine rote derbe Krystalle vom Schmelzpunkt 110—111° (Zersetzung).

Digitized by Google

0,1822 g Subst.: 0,3401 g CO_2, 0,0825 g H_2O. — 0,1678 g Subst.: 6,0 ccm N (16°, 766 mm).

$C_{20}H_{23}O_4N$	Ber. C 70,35	H 6,79	N 4,11
	Gef. „ 70,18	„ 6,98	„ 4,20.

Perchlorat. Aus Alkohol weiße Stäbchen vom Schmelzp. 191—192°.

0,1696 g Subst.: 0,3369 g CO_2, 0,0855 g H_2O. — 0,1662 g Subst.: 5,0 ccm N (17°, 755 mm). — 0,1566 g Subst.: 0,0509 g AgCl.

$C_{20}H_{24}O_8NCl$	Ber. C 54,35	H 5,49	N 3,17	Cl 8,03
	Gef. „ 54,19	„ 5,64	„ 3,47	„ 8,04.

IIIg. Gelbrote, rechteckige Tafeln vom Schmelzp. 94—95°; aus absolutem Alkohol.

0,1356 g Subst.: 0,3386 g CO_2, 0,0833 g H_2O. — 0,2926 g Subst. lieferten so viel NH_3, wie 7,4 ccm $^n/_{10}$-HCl entspricht.

$C_{21}H_{25}O_5N$	Ber. C 67,92	H 6,77	N 3,77
	Gef. „ 67,96	„ 6,87	„ 3,56.

IIIh. Aus absolutem Alkohol dunkelrote Krystalle vom Schmelzpunkt 76—78°.

0,1056 g Subst.: 0,2389 g CO_2, 0,0527 g H_2O. — 0,1647 g Subst.: 10,1 ccm N (17°, 769 mm).

$C_{20}H_{22}O_6N_2$	Ber. C 62,18	H 5,70	N 7,25
	Gef. „ 61,70	„ 5,59	„ 7,17.

Perchlorat. Aus Alkohol weiße Rhomboeder vom Schmelzp. 158 bis 159°.

0,1012 g Subst.: 0,1825 g CO_2, 0,0410 g H_2O. — 0,1852 g Subst.: 9,4 ccm N (23°, 765 mm).

$C_{20}H_{23}O_{10}N_2Cl$	Ber. C 49,33	H 4,73	N 5,76
	Gef. „ 49,18	„ 4,53	„ 5,80.

4. Einwirkung von Jod auf das 1,6-Dimethyl-4-furyl-3,5-dicarboxäthyl-pyridon-methid (IIIe).

0,6176 g Pyridon-methid wurden in 25 ccm Alkohol gelöst und 48,63 ccm $^n/_{10}$-alkoholische Jodlösung hinzugefügt. Die Lösung wurde 2 Stunden in Eis gestellt, mit etwa 2 Liter Wasser verdünnt und das unverbrauchte Jod zurücktitriert, wozu 10,6 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfatlösung erforderlich waren. Verbrauchte Jodmenge = 0,4827 g, statt der für 2 Atome Jod berechneten Menge von 0,4732 g.

5. Autoxydation des 1,6-Dimethyl-4-furyl-3,5-dicarboxäthyl-pyridon-methids (IIIe).

0,9294 g frisch dargestelltes reines Pyridon-methid wurden in 30 ccm Benzol gelöst und die Lösung mit einem gemessenen Sauerstoffvolumen geschüttelt. Der Verbrauch betrug 64,4 ccm

Digitized by Google

(red. Vol.), statt der für 1 Mol berechneten Menge von 62,9 ccm. An den Wandungen des Gefäßes hatte sich eine schwarzbraune amorphe Masse abgeschieden, die nach dem Abgießen der benzolischen Lösung noch einigemal mit Benzol nachgewaschen, und darauf mit Alkohol gelöst wurde. Das Produkt ließ sich nur durch Fällen seiner alkoholischen Lösung mit absolutem Äther reinigen. Es wurde so als schwarzbraunes stark hygroskopisches Pulver erhalten, das außer in Alkohol auch in Aceton und Eisessig löslich ist, von Äther und Ligroin dagegen nicht gelöst wird. Die Analysen stimmen auf ein Peroxyd.

21,835 mg Subst.: 47,580 mg CO_2, 10,705 mg H_2O. — 6,980 mg Subst.: 0,284 ccm N (18°, 714 mm).

$C_{18}H_{21}O_7N$	Ber. C 59,47	H 5,82	N 3,85
	Gef. „ 59,45	„ 5,48	„ 4,48.

6. Umwandlung der Pyridon-methide durch Wasser bzw. Natronlauge.

a) 1,6-Dimethyl-3-acetyl-5-carboxäthyl-α-pyridone (XII).

Bleiben Pyridon-methide bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln längere Zeit mit 2n-Natronlauge in Berührung, so beginnt schon nach einigen Stunden die Umwandlung der in der Flüssigkeit suspendierten farbigen Pyridon-methide in weiße Krystalle und nach einigen Tagen ist die Umwandlung vollständig. Ebenso, nur langsamer, wirkt Wasser. Die Geschwindigkeit mit der die Reaktion sich abspielt, ist je nach der Natur der γ-Substituenten in den Pyridon-methiden sehr verschieden. Bei den aromatisch substituierten ist sie besonders groß. Hier genügt bereits kurzes Aufkochen mit 96-proc. Alkohol, um die Umwandlung vollständig zu machen.

Die Reaktionsprodukte sind in Alkohol, Aceton und Benzol leicht, in Äther, Ligroin und Wasser schwerer löslich. Bei den aromatisch und durch den Furylrest substituierten Verbindungen ist die Löslichkeit in den letzten drei Mitteln außerordentlich gering. — In essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin behandelt, liefern sie Phenylhydrazone.

1,6-Dimethyl-3-acetyl-5-carboxäthyl-α-pyridon (XIIa). Aus Alkohol weiße Nadeln vom Schmelzp. 131°.

0,1120 g Subst.: 0,2485 g CO_2, 0,0634 g H_2O. — 0,1084 g Subst.: 6,0 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{15}H_{15}O_4N$	Ber. C 60,74	H 6,37	N 5,91
	Gef. „ 60,53	„ 6,33	„ 6,24.

Digitized by Google

Phenylhydrazon (XVa). Aus Aceton oder Alkohol weiße, rhombische Tafeln vom Schmelzp. 194°.

0,0784 g Subst.: 0,1889 g CO_2, 0,0475 g H_2O. — 0,0903 g Subst: 10,1 ccm N (20°, 761 mm).

$C_{16}H_{21}O_3N_3$	Ber. C 66,02	H 6,47	N 12,84
	Gef. „ 65,73	„ 6,78	„ 12,85.

1,4,6-Trimethyl-3-acetyl-5-carboxäthyl-α-pyridon (XIIb) ist bereits früher[1]) beschrieben worden. Sein *Phenylhydrazon* (XVb) krystallisiert aus Alkohol in weißen prismatischen Stäben vom Schmelzp. 191—192°.

0,1553 g Subst.: 0,3822 g CO_2, 0,0915 g H_2O. — 0,1860 g Subst.: 0,4555 g CO_2, 0,1139 g H_2O.

$C_{19}H_{23}O_3N_3$	Ber. C 66,82	H 6,80
	Gef. „ 67,12, 66,79	„ 6,59, 6,85.

XIId. Aus Hexan oder Wasser weiße Nadeln vom Schmelzp. 87°.

0,1397 g Subst.: 0,3345 g CO_2, 0,1012 g H_2O. — 0,1977 g Subst.: 8,45 ccm N (22°, 756 mm).

$C_{16}H_{23}O_4N$	Ber. C 65,50	H 7,90	N 4,78
	Gef. „ 65,32	„ 8,10	„ 4,82.

XIIe. Aus Alkohol weiße viereckige Prismen vom Schmelzp. 137°.

0,1392 g Subst.: 0,3242 g CO_2, 0,0708 g H_2O. — 0,2467 g Subst.: 9,55 ccm N (13°, 754 mm).

$C_{16}H_{17}O_5N$	Ber. C 63,34	H 5,65	N 4,62
	Gef. „ 63,54	„ 5,69	„ 4,53.

Phenylhydrazon (XVe). Aus Alkohol längliche weiße Krystallplatten vom Schmelzp. 204—205°.

0,0907 g Subst.: 0,2218 g CO_2, 0,0495 g H_2O. — 0,0860 g Subst.: 8,2 ccm N (21°, 765 mm).

$C_{22}H_{23}O_4N_3$	Ber. C 67,14	H 5,89	N 10,69
	Gef. „ 66,72	„ 6,10	„ 10,93.

XIIf. Aus Alkohol weiße Stäbchen vom Schmelzp. 141—142°.

0,1384 g Subst.: 0,3497 g CO_2, 0,0780 g H_2O. — 0,1531 g Subst.: 6,1 ccm N (10°, 759 mm).

$C_{13}H_{19}O_4N$	Ber. C 68,98	H 6,15	N 4,47
	Gef. „ 68,93	„ 6,31	„ 4,63.

XIIg. Aus Alkohol gelblichweiße, beiderseits zugespitzte Prismen vom Schmelzp. 126—127°.

0,1125 g Subst.: 0,2731 g CO_2, 0,0642 g H_2O. — 0,1960 g Subst.: 7,5 ccm N (19° 765 mm).

$C_{19}H_{21}O_5N$	Ber. C 66,48	H 6,12	N 4,08
	Gef. „ 66,23	„ 6,39	„ 4,43.

[1]) Mumm u. Hingst, a. a. O., S. 2311.

Digitized by Google

Phenylhydrazon (XVg). Aus Alkohol rhombische Tafeln vom Schmelzp. 231—232°.

0,1054 g Subst.: 0,2688 g CO_2, 0,0609 g H_2O. — 0,1049 g Subst.: 8,8 ccm N (22°, 775 mm).

$C_{25}H_{27}O_4N_3$	Ber. C 69,29	H 6,23	N 9,70
	Gef. „ 69,58	„ 6,46	„ 9,71.

XIIh. Aus Alkohol weiße Stäbchen vom Schmelzp. 137—138°.

0,1414 g Subst.: 0,3196 g CO_2, 0,0687 g H_2O. — 0,1712 g Subst.: 11,7 ccm N (21°, 766 mm).

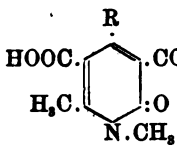
$C_{18}H_{18}O_6N_2$	Ber. C 60,33	H 5,03	N 7,82
	Gef. „ 60,51	„ 5,44	„ 7,88.

Phenylhydrazon (XVh). Aus Alkohol rhombische Tafeln vom Schmelzp. 188—189°.

0,1014 g Subst.: 0,2388 g CO_2, 0,0512 g H_2O. — 0,1218 g Subst.: 13,6 ccm N (23°, 761 mm).

$C_{24}H_{24}O_5N_4$	Ber. C 64,29	H 5,48	N 12,50
	Gef. „ 64,25	„ 5,65	„ 12,60.

b) *1,6-Dimethyl-3-acetyl-5-carboxyl-α-pyridone*



Werden die im voraufgehenden Abschnitt (6a) beschriebenen Ester (XII) mit 2n-Natronlauge so lange gekocht, bis alles gelöst ist, was nach einigen Stunden eintritt, so enthält die Lösung das Natriumsalz der zugehörigen Säure. Beim Ansäuern und eventuell teilweisen Eindampfen krystallisiert sie aus. Die gleichen Stoffe erhält man, wenn die Pyridon-methide direkt mit Natronlauge gekocht werden, statt sie in der Kälte damit in Berührung zu lassen. — Beim γ-Isobutyl-pyridon-methid (IIId) erwies es sich als zweckmäßig, die Natronlauge durch Barytwasser zu ersetzen, das Barium mit der berechneten Menge Schwefelsäure auszufällen und die Lösung einzudampfen. — Die Säuren sind löslich in Alkohol, Eisessig, schwerer in Wasser und unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

1,6-Dimethyl-3-acetyl-5-carboxyl-α-pyridon. Aus Alkohol weiße Nadeln vom Schmelzp. 255°.

0,0963 g Subst.: 0,2026 g CO_2, 0,0481 g H_2O. — 0,2399 g Subst. lieferten so viel NH_3, wie 11,5 ccm $^n/_{10}$-HCl entspricht. — 0,0976 g Subst. verbrauchten bei der Titration 4,9 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

Digitized by Google

$C_{10}H_{11}O_4N$	Ber. C 57,40	H 5,30	N 6,74	Mol.-Gew.	209
	Gef. „ 57,39	„ 5,58	„ 6,78	„ „	199.

4-Äthyl-α-pyridon. Es wurde hergestellt durch Kochen des Pseudonitrils (VIIIc) mit 2n-Natronlauge bis zur Auflösung und Fällen mit Salzsäure. Aus Wasser krystallisiert es in weißen hexagonalen Prismen vom Schmelzp. 201°.

0,1558 g Subst.: 0,3453 g CO_2, 0,0918 g H_2O. — 0,1386 g Subst.: 7,2 ccm N (19°, 757 mm).

$C_{12}H_{15}NO_4$	Ber. C 60,74	H 6,37	N 5,91
	Gef. „ 60,46	„ 6,59	„ 5,96.

R = C_4H_9. Aus Wasser Tafeln vom Schmelzp. 209—210°.

0,6827 g Subst.: 0,1913 g CO_2, 0,0558 g H_2O. — 0,1257 g Subst.: 6,0 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{14}H_{19}O_4N$	Ber. C 63,37	H 7,22	N 5,28
	Gef. „ 63,10	„ 7,55	„ 5,44.

R = C_4H_8O. Aus Alkohol feine Nadeln vom Schmelzp. 220—222° (unter Zersetzung).

0,1013 g Subst.: 0,2269 g CO_2, 0,0448 g H_2O. — 0,0962 g Subst.: 4,4 ccm N (18°, 766 mm).

$C_{14}H_{18}O_5N$	Ber. C 61,07	H 4,76	N 5,09
	Gef. „ 61,11	„ 4,94	„ 5,32.

R = $C_6H_4(OCH_3)$. Aus Alkohol farblose Tafeln vom Schmelzp. 237°.

0,1098 g Subst.: 0,2617 g CO_2, 0,0564 g H_2O. — 0,1484 g Subst.: 6,0 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{17}H_{17}O_5N$	Ber. C 64,76	H 5,40	N 4,45
	Gef. „ 65,02	„ 5,75	„ 4,63.

c) *1,6-Dimethyl-α-pyridone* (XIV):

1,6-Dimethyl-α-pyridon (XIVa). Zu seiner Darstellung wurde das 1,6-Dimethyl-3-acetyl-5-carboxäthyl-α-pyridon (XIIa) mit der gleichen Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure langsam auf 180—200° erhitzt. Unter lebhafter Reaktion entwichen Kohlendioxyd und Essigester. Sobald intensiver Geruch nach Schwefeldioxyd auftrat, wurde der Versuch abgebrochen und das Reaktionsgemisch in das zehnfache Volumen Wasser gegossen. Das Reaktionsprodukt fiel dabei als fester Niederschlag aus. Es wurde abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Scharfkantige derbe Krystalle, die unscharf bei 352° schmelzen. Die Substanz ist außer in Alkohol und Eisessig in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich.

Digitized by Google

0,0796 g Subst.: 0,2006 g CO_2, 0,0498 g H_2O. — 0,0706 g Subst.: 6,5 ccm N (9°, 744 mm).

C_7H_9ON	Ber. C 68,30	H 7,32	N 11,39
	Gef. „ 68,75	„ 7,00	„ 10,82.

Das 1,6-Dimethyl-4-furyl-α-pyridon (XIVe) wurde in ähnlicher Weise gewonnen. Das oben beschriebene 1,6-Dimethyl-3-acetyl-5-carboxyl-4-furyl-α-pyridon wurde mit der gleichen Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure langsam im Paraffinbade auf 150° erhitzt. Es trat eine lebhafte Gasentwicklung ein unter gleichzeitigem Überdestillieren von Essigsäure. Nachdem die Temperatur eine kurze Zeit lang auf 150° konstant gehalten, und ein starker Geruch nach Schwefeldioxyd aufgetreten war, wurde die dunkelbraune Flüssigkeit nach dem Erkalten mit dem mehrfachen Volumen Wasser versetzt und alsdann heißes Barytwasser hinzugefügt, bis die Reaktion nur noch schwach sauer war. Nach dem Abfiltrieren des $BaSO_4$ wurde auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne eingedampft, der Rückstand zur Entfernung der Säure mit wasserfreiem K_2CO_3 verrieben, und mit viel siedendem Äther mehrmals extrahiert. Beim Abdunsten des Äthers fielen schwach gelbliche Krystalle aus, die, aus Wasser umkrystallisiert, rein weiße Nadeln bildeten und bei 153,5° schmolzen.

0,1015 g Subst.: 0,2606 g CO_2, 0,0558 g H_2O. — 0,1076 g Subst.: 6,85 ccm N (22°, 771 mm).

$C_{11}H_{11}O_2N$	Ber. C 69,81	H 5,86	N 7,40
	Gef. „ 70,04	„ 6,15	„ 7,32.

7. *Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Pyridon-methide.*

Wird eine Lösung reinsten Pyridon-methids in absolutem Äther mit etwas mehr als der berechneten Menge frisch destillierten Phenylhydrazins, gelöst in dem gleichen Mittel, versetzt, so werden schon nach wenigen Minuten die ersten Krystalle des Reaktionsproduktes sichtbar, die sich schnell vermehren. Nach Verlauf einiger Stunden (oder besser eines Tages) werden sie abgesaugt.

Das Produkt aus γ-Methyl-pyridon-methid (IIIb) und Phenylhydrazin schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 191—192° und war identisch mit dem unter 6a beschriebenen Phenylhydrazon des 1,4,6-Trimethyl-3-acetyl-5-carboxäthyl-α-pyridons (XVb).

Ebenso erwies sich die Verbindung, die aus dem γ-Furyl-pyridon-methid (IIIe) und Phenylhydrazin entstand, durch Krystallform, Schmelzpunkt (204—205°), Mischschmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse als identisch mit dem im gleichen Ab-

Digitized by Google

schnitt beschriebenen Phenylhydrazon des 1,6-Dimethyl-3-acetyl-5-carboxäthyl-4-furyl-α-pyridons (XVe).

8. *Einwirkung von elementarem Wasserstoff auf die Pyridon-methide.*

a) Unsymmetrische Dihydroverbindungen (XVI).

Zu ihrer Darstellung wurden gewogene Mengen der betreffenden Pyridon-methide in Alkohol, Essigester oder Hexan gelöst und nach Willstätter mit Platinmohr als Kontaktsubstanz in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt.

N-Methyl-dihydro-parvolin-dicarbonsäureester (XVIc) wurde erhalten aus dem γ-Äthyl-pyridon-methid (IIIc), und zwar verbrauchten 1,1477 g desselben mit 0,05 g Platinmohr in 100 ccm Hexan im Verlaufe von 20 Minuten 88,2 ccm Wasserstoff, statt der für 2 Atome berechneten Menge von 87,0 ccm. Beim Abdestillieren des Hexans im Vakuum blieb ein gelbes Öl zurück, das nach einiger Zeit erstarrte. In verdünnter Salzsäure löste es sich bis auf wenige weiße Krystalle. Letztere krystallisierten aus Alkohol in Gestalt gut ausgebildeter, farbloser Rhomboeder vom Schmelzp. 89°. Sie haben sich als die symmetrische Dihydroverbindung (XVIIc), über die demnächst in anderem Zusammenhange berichtet werden soll, erwiesen. — Die isomere, unsymmetrische Dihydroverbindung (XVIc), die in der Hauptsache entstanden war, fiel beim Alkalischmachen der salzsauren Lösung wieder aus. Sie krystallisiert aus Alkohol bei Zusatz von etwas Wasser in hellgelben, dünnen, sechseckigen Blättchen vom Schmelzp. 52°. Außer in Wasser lösen sie sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht, in Salzsäure unter Entfärbung.

0,1093 g Subst.: 0,2604 g CO_2, 0,0866 g H_2O. — 0,1016 g Subst.: 4,5 ccm N (17°, 754 mm).

$C_{16}H_{25}O_4N$	Ber. C 65,05	H 8,53	N 4,74
	Gef. „ 64,99	„ 8,86	„ 5,10.

XVId. 1,22 g γ-Isobutyl-pyridon-methid in 20 ccm Hexan mit 0,05 g Platinmohr verbrauchten innerhalb einer halben Stunde 91,0 ccm Wasserstoff, statt der berechneten 85,3 ccm. Das nach dem Abdestillieren des Alkohols zurückbleibende Öl destillierte unter 0,1 mm Druck bei 140° als klare gelbe Flüssigkeit über. Der Stoff ist in verdünnter Salzsäure nur langsam löslich, scheint aber ein Perchlorat zu geben. Goldchloridlösung wird zu elementarem Gold reduziert.

Digitized by Google

0,1619 g Subst.: 0,3987 g CO_2, 0,1340 g H_2O. — 0,2751 g Substanz lieferten so viel NH_3, wie 8,0 ccm $^n/_{10}$-HCl entspricht.

$C_{18}H_{29}O_4N$	Ber. C 66,83	H 9,04	N 4,33
	Gef. „ 67,18	„ 9,46	„ 4,05.

XVIe. 0,66 g γ-Furyl-pyridon-methid, 30 ccm Alkohol, 0,05 g Platinmohr: Wasserstoffverbrauch 44,8 ccm (statt der berechneten 44,8 ccm) in $^3/_4$ Stunden. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert, das zurückbleibende Öl in Äther aufgenommen und filtriert, um es von Spuren eines Nebenproduktes zu befreien. Bei abermaligem Abdampfen blieb ein öliger, bald krystallinisch erstarrender Rückstand, der aus Hexan in schönen gelben Nadeln vom Schmelzp. 98° krystallisiert. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht, nur in Hexan schwer löslich. Die Substanz hat basischen Charakter, wie ihre Löslichkeit in verdünnter Salzsäure beweist.

0,1050 g Subst.: 0,2493 g CO_2, 0,0661 g H_2O. — 0,1992 g Subst.: 7,4 ccm N (21,5°, 764 mm).

0,0627 g Subst. in 12,11 g Benzol: 0,085° Depression (k = 52).

$C_{18}H_{23}O_5N$	Ber. C 64,83	H 6,95	N 4,20	Mol.-Gew. 333
	Gef. „ 64,77	„ 7,04	„ 4,25	„ „ 317

XVIf. 3,20 g γ-Phenyl-pyridon-methid in 70 ccm abs. Alkohol mit 0,05 g Platinmohr verbrauchten 220 ccm Wasserstoff statt der berechneten 210 ccm. Während der Hydrierung geht die anfangs tiefrote Farbe der Lösung allmählich in gelb über. Die Dihydroverbindung krystallisiert aus Alkohol in gelben Krystallen vom Schmelzp. 127—128°. In Wasser und verd. Salzsäure schwer, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0,1612 g Subst.: 0,4125 g CO_2, 0,1082 g H_2O. — 0,1594 g Subst.: 5,7 ccm N (16°, 760 mm).

$C_{20}H_{25}O_4N$	Ber. C 69,94	H 7,34	N 4,08
	Gef. „ 69,81	„ 7,51	„ 4,20.

XVIg. 1,98 g γ-Methoxyphenyl-pyridon-methid, 100 ccm Essigester und 0,05 g Platinmohr. Verbrauch: 120 ccm (statt der berechneten 119 ccm) Wasserstoff innerhalb einer Stunde. Krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 106—107°. In Wasser und verdünnten Mineralsäuren unlöslich, in Ligroin schwer, sonst leicht löslich.

0,1191 g Subst.: 0,2961 g CO_2, 0,0786 g H_2O. — 0,1425 g Subst.: 4,8 ccm N (23°, 764 mm).

$C_{21}H_{27}O_5N$	Ber. C 67,56	H 7,24	N 3,75
	Gef. „ 67,82	„ 7,39	„ 3,85.

XVIh. 2,38 g γ-Nitrophenyl-pyridon-methid, 100 ccm Essigester und 0,1 g Platinmohr. Verbrauch: 141 ccm (statt der berechneten 138 ccm) Wasserstoff innerhalb 25 Minuten. Aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 112—113°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben, wie bei der voraufgehenden Verbindung.

Digitized by Google

0,1032 g Subst.: 0,2351 g CO_2, 0,0596 g H_2O. — 0,1714 g Subst.: 10,8 ccm N (23°, 771 mm).

$C_{20}H_{24}O_6N_2$	Ber. C 61,85	H 6,19	N 7,20
	Gef. „ 62,12	„ 6,46	„ 7,12.

b) Symmetrischer N-Methyl-4-furyl-dihydrolutidin-dicarbonsäureester (XVII e).

2 g Furyl-lutidin-dicarbonsäure-ester-methylsulfat wurden in 50 ccm Wasser gelöst und bei 0° unter kräftigem Turbinieren allmählich mit 20—25 g 2,5-proc. Natriumamalgam versetzt, während gleichzeitig, zur Neutralisation der entstehenden Natronlauge, aus einem Tropftrichter 10 g 50-proc. Essigsäure langsam hinzufloßen. Nach Beendigung des Versuchs wurde das ausgefallene Reaktionsprodukt abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Ausbeute fast quantitativ. Aus Hexan weiße Nadeln vom Schmelzp. 96°. Die Verbindung ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht, nur in Hexan schwerer löslich. In Wasser und kalter verd. Salzsäure löst sie sich nicht. Sie hat also keine, oder jedenfalls viel schwächer basische Eigenschaften, als das im voraufgehenden Abschnitt beschriebene unsymmetrische Isomere.

0,1188 g Subst.: 0,2823 g CO_2, 0,0742 g H_2O. — 0,1720 g Subst.: 6,8 ccm N (21°, 758 mm). — 0,1031 g Subst. in 13,58 g Benzol: 0,121° Depression (k = 52).

$C_{16}H_{23}O_5N$	Ber. C 64,83	H 6,95	N 4,20	Mol.-Gew. 333
	Gef. „ 64,83	„ 6,99	„ 4,49	„ 328.

c) N-Methyl-4-methoxyphenyl-tetrahydro-lutidin-dicarbonsäureester (XVIII g).

1,75 g der unter 8a beschriebenen Dihydroverbindung (XVI g) wurden in Eisessig gelöst und mit 0,08 g Platinmohr als Katalysator in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Im Verlaufe einer Stunde waren 106 ccm Wasserstoff aufgenommen, statt der für 2 Atome berechneten Menge von 105 ccm. Nach dem Abfiltrieren des Platins wird der Eisessig im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Äther aufgenommen und mit Sodalösung durchgeschüttelt. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende gelbe Öl siedet unter 1,2 mm Druck bei 200—201°.

Digitized by Google

0,0954 g Subst.: 0,2360 g CO_2, 0,0677 g H_2O.

$C_{21}H_{29}O_5N$	Ber. C 67,20	H 7,73
	Gef. „ 67,49	„ 7,94.

9. Einwirkung von Jodmethyl bzw. von Dimethylsulfat auf das γ-Phenyl-pyridon-methid.

Wenn reinstes γ-Phenyl-pyridon-methid mit Jodmethyl im Überschuß am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt wird, so entsteht das *Jodmethylat des 6-Methyl-2-äthyl-4-phenyl-pyridin-dicarbonsäureesters* (*XXf*). Aus Aceton umkrystallisiert, bildet es kleine gelbe Krystalle, die bei 167° unter Zersetzung schmelzen. Es ist in Wasser, Alkohol, Aceton, Eisessig und Chloroform leicht, in Äther und Benzol schwer und in Petroläther unlöslich.

0,1631 g Subst.: 0,3109 g CO_2, 0,0801 g H_2O. — 0,1878 g Subst.: 5,1 ccm N (18°, 763 mm). — 0,1892 g Subst.: 0,0930 g AgJ.

$C_{21}H_{26}O_4NJ$	Ber. C 52,17	H 5,42	N 2,90	J 26,26
	Gef. „ 52,00	„ 5,49	„ 3,15	„ 26,57.

Zum Vergleich wurde das bisher noch nicht bekannte *Jodmethylat des Phenyl-lutidin-dicarbonsäureesters* durch 12stündiges Erhitzen einer Mischung der Komponenten im Einschmelzrohre auf 100° hergestellt. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben, wie bei dem soeben beschriebenen Homologen. Auch in der Farbe und Krystallform besteht naturgemäß größte Ähnlichkeit. Der Schmelzpunkt liegt bei 173—174° (unter Zersetzung).

0,1431 g Subst.: 0,2676 g CO_2, 0,0683 g H_2O. — 0,1502 g Subst.: 4,2 ccm N (17°, 758 mm). — 0,1422 g Subst.: 0,0714 g AgJ.

$C_{20}H_{24}O_4NJ$	Ber. C 51,17	H 5,16	N 2,99	J 27,05
	Gef. „ 51,05	„ 5,34	„ 3,24	„ 27,17.

Ebenso wie Jodmethyl lagert sich auch Dimethylsulfat an das γ-Phenyl-pyridon-methid an. Eine Mischung äquimolekularer Mengen der Komponenten wird, vor Wasserdampf sorgfältig geschützt, unter häufigem Umschütteln im Wasserbade allmählich erwärmt. Bei etwa 60° setzt die Reaktion ein. Die Farbe des Pyridon-methids verschwindet und es krystallisiert schon in der Wärme das weiße *Methylsulfat* in nahezu quantitativer Ausbeute aus. Die Löslichkeitsverhältnisse gleichen denen des Jodmethylates. Aus Aceton krystallisiert, bildet es kleine weiße Stäbchen vom Schmelzp. 160—161°.

0,1496 g Subst.: 0,3088 g CO_2, 0,0816 g H_2O. — 0,2477 g Subst.: 6,8 ccm N (17°, 777 mm). — 0,3089 g Subst.: 0,1556 g $BaSO_4$.

Digitized by Google

$C_{22}H_{29}O_6NS$	Ber. C 56,50	H 6,25	N 3,00	S 6,86
	Gef. „ 56,31	„ 6,10	„ 3,26	„ 6,92.

Läßt man unter sehr guter Kühlung 10 n-Natronlauge auf die wäßrige Lösung dieses Methylsulfatproduktes einwirken, so scheidet sich zunächst ein hellrotes Öl ab, das aber alsbald erstarrt. Zur Reinigung wird es zunächst einmal aus abs. Äther und darauf aus abs. Alkohol umkrystallisiert. Die Verbindung schmilzt bei 108—110° unter Zersetzung. Sie gleicht in allen ihren Eigenschaften außerordentlich dem γ-Phenyl-pyridon-methid (III f), enthält aber eine Methylgruppe mehr, wie aus ihrer Entstehungsweise und den Analysenwerten hervorgeht. Ob sie als *1,6-Dimethyl-4-phenyl-3,5-dicarboxäthyl-pyridon-äthid* oder als das isomere 1-Methyl-6-äthyl-4-phenyl-3,5-dicarboxäthyl-pyridon-methid aufzufassen ist, muß unentschieden bleiben.

0,1701 g Subst.: 0,4411 g CO_2, 0,1116 g H_2O. — 0,1930 g Subst.: 7,0 ccm N (17°, 767 mm).

$C_{21}H_{25}O_4N$	Ber. C 70,95	H 7,09	N 3,94
	Gef. „ 70,74	„ 7,34	„ 4,25.

Das *Perchlorat* bildet, aus Alkohol krystallisiert, weiße Stäbchen vom Schmelzp. 173°.

0,1510, 0,1617 g Subst.: 0,3056, 0,3256 g CO_2, 0,0813, 0,0868 g H_2O. — 0,1293 g Subst.: 3,6 ccm N (16°, 761 mm). — 0,1648 g Subst.: 0,0524 g AgCl.

$C_{21}H_{26}O_8NCl$				
Ber. C 55,31	H 5,75		N 3,07	Cl 7,78
Gef. „ 55,21 54,93	„ 6,02 6,01		„ 3,25	„ 7,87.

An das soeben beschriebene Pyridon-methid bzw. Pyridon-äthid läßt sich auf die gleiche Weise abermals ein Mol Dimethylsulfat anlagern. Aus der additionellen Verbindung, die bei 160—161° schmilzt, erhält man mit Natronlauge ein weiteres *homologes Pyridon-methid* (*XXI f*). Schmelzp. 107—108°.

0,0815 g Subst.: 0,2132 g CO_2, 0,0551 g H_2O.

$C_{22}H_{27}O_4N$	Ber. C 71,51	H 7,37
	Gef. „ 71,37	„ 7,56.

Perchlorat. Schmelzp. 167—168°.

0,1569, 0,1642 g Subst: 0,3216, 0,3354 g CO_2, 0,0848, 0,0910 g H_2O.

$C_{22}H_{28}O_8NCl$	Ber. C 56,22	H 6,01
	Gef. „ 55,92 55,73	„ 6,05 6,20.

Digitized by Google

10. Verbindungen der Pyridon-methide mit Schwefelkohlenstoff (XXIII).

Wird ein Pyridon-methid bei Zimmertemperatur in alkoholischer Lösung mit etwas mehr als der ber. Menge Schwefelkohlenstoff zusammengebracht, so beginnt bereits nach wenigen Minuten die Abscheidung des Reaktionsproduktes in Gestalt roter bis violetter Krystalle. Die Ausbeuten sind gut.

CS_2-Verbindung des γ-Äthyl-pyridon-methids (XXIII c). Aus Eisessig glänzende rote Nadeln, aus Aceton rhombische Tafeln vom Schmelzp. 181°.

20,515 mg Subst.: 41,570 mg CO_2, 10,005 mg H_2O. — 0,1179 g Subst.: 4,4 ccm N (18°, 768 mm). — 0,2195 g Subst.: 0,3232 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{17}O_3NS_2$	Ber. C 55,69	H 5,31	N 4,33	S 19,83
	Gef. „ 55,28	„ 5,45	„ 4,36	„ 20,22.

Das Chlorhydrat bildet hellgelbe Nadeln, wurde aber wegen seiner Zersetzlichkeit nicht analysiert. Das Perchlorat ist ebenfalls hellgelb.

0,1100 g Subst.: 0,0369 g AgCl.

$C_{15}H_{18}O_7NClS_2$ Ber. Cl 8,37 Gef. Cl 8,30.

XXIII d. Läßt sich aus Alkohol krystallisieren und bildet dann glitzernde rotviolette Nadeln vom Schmelzp. 198—200°.

21,725 mg Subst.: 46,275 mg CO_2, 11,840 mg H_2O. — 9,895 mg Subst.: 0,387 ccm N (17°, 711 mm). — 0,1606 g Subst.: 0,2155 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{21}O_3NS_2$	Ber. C 58,08	H 6,02	N 3,99	S 18,24
	Gef. „ 58,11	„ 6,10	„ 4,23	„ 18,43.

Bei der Einwirkung von Salzsäure auf die alkoholische Lösung des Schwefelkohlenstoffproduktes bilden sich gelbe Nadeln eines Chlorhydrates, das aber nur in stark salzsaurer Lösung beständig ist.

XXIII g. Ist löslich in Aceton, Essigester und Eisessig, schwerer löslich in Alkohol und unlöslich in Äther und Wasser. In Salzsäure löst sie sich unter Salzbildung mit gelber Farbe. Zur Reindarstellung wird sie in heißem Eisessig gelöst und dann tropfenweise mit so viel heißem Wasser versetzt, daß die Lösung gerade noch klar bleibt. Beim Abkühlen scheiden sich dann drusenförmig vereinigte, spitze Nadeln von violetter Farbe ab, die bei 229—230° schmelzen.

0,1223 g Subst.: 0,2683 g CO_2, 0,0555 g H_2O. — 0,1854 g Subst.: 5,7 ccm N (24°, 762 mm). — 0,1786 g Subst.: 0,2040 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{19}O_4NS_2$	Ber. C 59,85	H 4,74	N 3,49	S 15,96
	Gef. „ 59,85	„ 5,07	„ 3,46	„ 15,69.

11. *Verbindungen der Pyridon-methide mit Phenylsenföl* (XXIV).

Wenn Lösungen der Pyridon-methide in Äther, oder, was in einigen Fällen vorzuziehen ist, Aceton bei Zimmertemperatur

Digitized by Google

mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylsenföl versetzt werden, so färben sie sich meist augenblicklich dunkelrot und nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung des Reaktionsproduktes in Form ebenso gefärbter Krystalle. Das Rohprodukt ist im allgemeinen schon analysenrein. Da außerdem die Ausbeute nichts zu wünschen übrig läßt, und die Reaktion bisher in keinem Falle versagt hat, eignet sie sich ganz besonders zur Identifizierung und zur annähernden quantitativen Bestimmung von Pyridon-methiden. Die Phenylsenfölverbindungen sind in fast allen Lösungsmitteln ziemlich schwer, in Äther und Petroläther unlöslich. Sie zeichnen sich durch große Schwerverbrennlichkeit aus. Mit Salzsäure liefern sie hellgelbe Salze, die aber gewöhnlich nur bei Gegenwart von überschüssiger Säure beständig sind. Durch Kochen mit Chlorwasserstoff wird Schwefelwasserstoff abgespalten. — *Allylsenföl* reagiert, wie am Beispiel des γ-Methyl-pyridon-methids gezeigt worden ist, ebenso wie Phenylsenföl. Das Reaktionsprodukt bildet rote, miteinander verwachsene Nadeln vom Schmelzp. 178—179°.

C_6H_5NCS-Verbindung des Pyridon-methids aus Lutidindicarbonsäureester (XXIVa). Aus Alkohol glänzende, derbe, dunkelrote Prismen vom Schmelzp. 261°.

0,0885 g Subst.: 0,2094 g CO_2, 0,0432 g H_2O. — 0,1123 g Subst.: 8,1 ccm N (21°, 763 mm). — 0,1834 g Subst.: 0,1265 g $BaSO_4$.

$C_{19}H_{18}O_3N_2S$	Ber. C 64,37	H 5,12	N 7,91	S 9,05
	Gef. „ 64,55	„ 5,46	„ 8,25	„ 9,47.

Chlorhydrat (als Rohprodukt analysiert).

0,1779 g Subst.: 0,0698 g AgCl.

$C_{19}H_{18}O_3N_2S$, HCl Ber. Cl 9,08 Gef. Cl 9,72.

XXIV b. Wurde in Acetonlösung mit quantitativer Ausbeute erhalten. Nicht umkrystallisiert. Karminrote rhombische Tafeln, die bei 264—265° unter Zersetzung schmelzen.

0,1399 g Subst.: 0,3358 g CO_2, 0,0713 g H_2O. — 0,2067 g Subst. 0,1351 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{20}O_3N_2S$	Ber. C 65,19	H 5,47	S 8,70
	Gef. „ 65,46	„ 5,70	„ 8,56.

Mit konz. Salzsäure entsteht ein in dicken hellgelben Stäben krystallisierendes *Chlorhydrat*.

XXIV c. Die Reaktion mit Phenylsenföl erfolgt hier so stürmisch, daß bei ungenügender Kühlung der als Lösungsmittel verwendete Äther ins Sieden gerät. Als Krystallisationsmittel haben sich Eisessig und eine

Digitized by Google

Mischung von 1 Teil Chloroform mit 2 Teilen Alkohol besonders bewährt. Rote Krystallnadeln vom Schmelzp. 239° (unter Gasentwicklung).

16,380 mg Subst.: 38,775 mg CO_2, 8,455 mg H_2O. — 0,1440 g Subst.: 9,55 ccm N (20°, 763 mm). — 0,1616 g Subst.: 0,0973 g $BaSO_4$. — 0,0084, 0,0022 g Subst. in 0,1462, 0,1172 g Campher: 6,0°, 2,0° Depression (n. Rast)

$C_{21}H_{22}O_3N_2S$

Ber.	C 65,94	H 5,80	N 7,33	S 8,28	Mol.-Gew. 382
Gef.	„ 64,59	„ 5,78	„ 7,62	„ 8,27	„ 383, 375.

Chlorhydrate. Aus der mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung des Phenylsenfölproduktes in Chloroform fällt mit Salzsäure gesättigter Äther das Dichlorhydrat in Gestalt gelber Nadeln. Es läßt sich aus konz. Salzsäure umkrystallisieren und wird in Chlorwasserstoffatmosphäre getrocknet.

0,0856 g Subst.: 0,0515 g AgCl.

$C_{21}H_{22}O_3N_2S$, 2HCl Ber. Cl 15,58 Gef. Cl 14,89.

Im Vakuumexsiccator über Natronkalk wurde im Verlaufe von 10 Tagen 1 Mol HCl wieder abgespalten.

0,1051 g Subst.: 0,0397 g AgCl.

$C_{21}H_{22}O_3N_2S$, HCl Ber. Cl 8,47 Gef. Cl 9,34.

Das *Perchlorat* wird aus der Lösung des Phenylsenfölproduktes in konz. Salzsäure durch 20 %ige Perchlorsäure in Gestalt gelber Nadeln gefällt. Die Krystalle werden auf einem Glasfilter-Goochtiegel gesammelt, mit konz. Salzsäure nachgewaschen und über Natronkalk getrocknet.

0,1186 g Subst.: 0,0359 g AgCl.

$C_{21}H_{22}O_3N_2S$, $HClO_4$ Ber. Cl 7,35 Gef. Cl 7,49.

XXIV d. Aus Alkohol rote, seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 221°.

20,290 mg Subst.: 49,850 mg CO_2, 11,685 mg H_2O. — 0,0952 mg Subst.: 5,7 ccm N (21°, 770 mm). — 0,3705 g Subst.: 0,2204 g $BaSO_4$.

$C_{23}H_{26}O_3N_2S$	Ber. C 67,28	H 6,39	N 6,82	S 7,81
	Gef. „ 67,03	„ 6,45	„ 6,92	„ 8,17.

Zur Darstellung des *Chlorhydrates* wurde das Phenylsenfölprodukt in wenig abs. Alkohol suspendiert und unter guter Kühlung trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Es bildet sich ein hellgelbes Salz, das 2 Mol HCl enthält und, besonders in feuchter Luft, sehr unbeständig ist. Es wurde in Chlorwasserstoffatmosphäre abgesaugt, kurz getrocknet und sofort analysiert. Beim Erhitzen im Vakuum auf 100° spaltet es den gesamten Chlorwasserstoff wieder ab unter Rückbildung des Phenylsenfölproduktes.

0,1586 g Subst.: 0,0912 g AgCl. — 0,1160 g Subst. verloren im Vakuum bei 100° 0,0174 g HCl.

$C_{23}H_{26}O_3N_2S$, 2HCl	Ber. Cl 14,67	HCl 15,10
	Gef. „ 14,23	„ 15,00.

XXIV e. Aus Alkohol dunkelrote Nadeln vom Schmelzp. 233—235° (unter Zersetzung).

Digitized by Google

0,1112 g Subst.: 0,2669 g CO_2, 0,0470 g H_2O. — 0,1226 g Subst.: 7,0 ccm N (21,5°, 750 mm). — 0,1824 g Subst.: 0,1030 g $BaSO_4$.

$C_{23}H_{20}O_4N_2S$	Ber. C 65,68	H 4,79	N 6,66	S 7,62
	Gef. „ 65,48	„ 4,73	„ 6,40	„ 7,75.

XXIVg. Zur Reinigung wird die Lösung des Rohproduktes in heißem Eisessig mit so viel heißem Wasser versetzt, daß die Lösung gerade noch klar bleibt. Beim Erkalten krystallisieren dann dunkelrote Nadeln vom Schmelzp. 273° (unter Zersetzung) aus.

0,1131 g Subst.: 0,2790 g CO_2, 0,0536 g H_2O. — 0,1467 g Subst.: 8,0 ccm N (21°, 765 mm). — 0,1372 g Subst.: 0,0696 g $BaSO_4$.

$C_{26}H_{24}O_4N_2S$	Ber. C 67,82	H 5,22	N 6,09	S 6,96
	Gef. „ 67,30	„ 5,30	„ 6,29	„ 6,97.

XXIVh. Dunkelrote Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. (unter Zersetzung) 247°.

0,1202 g Subst.: 0,2781 g CO_2, 0,0542 g H_2O. — 0,1103 g Subst.: 8,3 ccm N (22°, 770 mm). — 0,1902 g Subst.: 0,0951 g $BaSO_4$.

$C_{25}H_{21}O_5N_2S$	Ber. C 63,16	H 4,42	N 8,84	S 6,73
	Gef. „ 63,10	„ 5,05	„ 8,65	„ 6,87.

12. *Verbindungen der Pyridon-methide mit Phenyl-isocyanat.*

Bei der Einwirkung von etwas mehr als der berechneten Menge Phenylisocyanat auf die in kaltem abs. Äther gelösten Pyridon-methide (III) scheiden sich, im Gegensatz zu den entsprechenden Versuchen mit Phenylsenföl und mit Schwefelkohlenstoff, zunächst die additionellen Verbindungen (XXV) ab. Nur beim γ-Äthyl- und beim γ-Isobutylpyridon-methid muß in Hexanlösung gearbeitet werden, weil aus ätherischer Lösung gleich die alkoholärmeren bicyclischen Stoffe (XXVI) ausfallen. Mit überschüssigem Phenyl-isocyanat lieferte das γ-Methylpyridon-methid noch ein zweites Produkt, entstanden durch Anlagerung zweier Moleküle Phenylisocyanat an dasselbe. Alle diese Verbindungen sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht, nur in Wasser, Äther und Hexan schwer löslich. Mit Salzsäure geben sie unter Farbaufhellung Salze. Ihre Schmelzpunkte liegen erheblich niedriger als diejenigen der gleich zu besprechenden bicyclischen Stoffe (XXVI und XXVIII), in die sie sich sehr leicht umwandeln. Man braucht sie zu diesem Zwecke nur mit Alkohol kurz aufzukochen. Die alkoholärmeren Körper fallen alsdann wegen ihrer viel geringeren Löslichkeit gleich krystallinisch aus. Mit Chlorwasserstoff bilden auch sie

Digitized by Google

Salze. — Die bicyclischen Produkte, entstanden aus *einem* Mol Phenyl-isocyanat mit einem Mol γ-Isobutyl-pyridon-methid und aus *zwei* Mol Phenyl-isocyanat mit einem Mol γ-Methyl-pyridon-methid sind in je zwei isomeren Formen (XXVId und XXVIId; XXVIIIb und XXIXb) erhalten worden.

a) C_6H_5NCO-Verbindung des Pyridon-methids aus Lutidin-dicarbonsäureester (XXVIa).

Die additionelle Verbindung wurde sofort durch Erwärmen mit Alkohol in das besser krystallisierende bicyclische Produkt übergeführt. Es bildet hellgelbe, rhombische Tafeln vom Schmelzp. 251°.

0,0914 g Subst.: 0,2265 g CO_2, 0,0443 g H_2O. — 0,0797 g Subst.: 5,8 ccm N (21°, 761 mm).

$C_{19}H_{18}O_4N_2$	Ber.	C 67,44	H 5,36	N 8,28
	Gef.	„ 67,60	„ 5,43	„ 8,31.

b) C_6H_5NCO-Verbindungen des γ-Methyl-pyridon-methids.

Das *Additionsprodukt* (XXVb) aus je einem Mol der Komponenten bildet goldgelbe, rhombische Blättchen, die bei schnellem Erhitzen unter starkem Aufschäumen bei 137—139° schmelzen. Bei weiterer Steigerung der Temperatur wird die Schmelze wieder fest, um bei 212°, dem Schmelzpunkt der alkoholärmeren Verbindung, nochmals zu schmelzen.

0,1555, 0,1406 g Subst.: 0,3781, 0,3413 g CO_2, 0,0876, 0,0826 g H_2O.

$C_{22}H_{26}O_5N_2$	Ber.	C 66,29	H 6,58
	Gef.	„ 66,49, 66,22	„ 6,30, 6,57.

Das Chlorhydrat krystallisiert aus Wasser in weißen, krystallwasserhaltigen Blättchen. Der Schmelzpunkt des bei 80° im Vakuum entwässerten Salzes liegt bei 182°.

0,1243 g Subst.: 0,2760 g CO_2, 0,0717 g H_2O.

$C_{22}H_{26}O_5N_2$, HCl	Ber.	C 60,73	H 6,26
	Gef.	„ 60,70	„ 6,50.

Die bicyclische Verbindung (XXVIb) bildet beim Krystallisieren aus Alkohol verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 212/13°.

0,1649, 0,1312 g Subst.: 0,4112, 0,3273 g CO_2, 0,0846, 0,0698 g H_2O.

$C_{20}H_{20}O_4N_2$	Ber.	C 68,15	H 5,72
	Gef.	„ 68.01, 68,04	„ 5,86, 5,95.

Das Additionsprodukt aus 2 Mol Phenyl-isocyanat und 1 Mol Pyridon-methid bildet eine rote, fest an den Wandungen des Glases haftende Krystallmasse. Es wurde als Rohprodukt analysiert. Bei 122° sintert es, um dann bei 135° zu schmelzen.

0,1471, 0,1312 g Subst.: 0,3624, 0,3222 g CO_2, 0,0806, 0,0702 g H_2O.

$C_{29}H_{31}O_6N_3$	Ber.	C 67,27	H 6,04
	Gef.	„ 67,19, 66,98	„ 6,13, 5,99.

Digitized by Google

2,7 g obiger Verbindung wurden zur Umwandlung in den bicyclischen Stoff in 20 ccm heißem Alkohol gelöst und die Lösung 24 Stunden stehen gelassen. Dabei krystallisierte 1 g eines Körpers aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol gelbe, rhombische Tafeln vom Schmelzp. 228/29° bildete. Er ist das *eine* der beiden *Isomeren* XXVIIIb und XXIXb.

0,1500, 0,1547 g Subst.: 0,3747, 0,3889 g CO_2, 0,0794, 0,0745 g H_2O. — 0,1685 g Subst.: 13,0 ccm N (24°, 769 mm).

$C_{27}H_{25}O_5N_3$	Ber. C 68,76	H 5,35	N 8,90
	Gef. „ 68,70, 68,56	„ 5,77, 5,39	„ 8,77.

Das *andere Isomere* blieb beim Abdunsten der Mutterlauge als allmählich erstarrendes rotes Öl zurück. Durch Umkrystallisieren aus Toluol wurde es in braunroten Nadeln erhalten, die bei 145° sinterten und bei 158/60° schmolzen.

0,1580, 0,1787 g Subst.: 0,3978, 0,4490 g CO_2, 0,0768, 0,0905 g H_2O.

$C_{27}H_{25}O_5N_3$	Ber. C 68,76	H 5,35
	Gef. „ 68,66, 68,53	„ 5,44, 5,66.

c) C_6H_5NCO-Verbindungen des γ-Äthyl-pyridon-methids.

Werden äquimolekulare Mengen des Pyridon-methids (III) und Phenylisocyanat in Hexanlösung zusammengebracht, so scheiden sich alsbald in quantitativer Ausbeute rötlich gelbe Krystalle der *additionellen Verbindung* (XXVc) von nicht ganz scharfem Schmelzp. 131° ab.

0,1132 g Subst.: 0,2782 g CO_2, 0,0703 g H_2O. — 0,1107 g Subst.: 6,65 ccm N (19°, 770 mm).

$C_{23}H_{23}O_5N_2$	Ber. C 66,97	H 6,85	N 6,80
	Gef. „ 67,04	„ 6,95	„ 6,99.

Beim Umkrystallisieren aus Alkohol entsteht die alkoholärmere, *bicyclische Verbindung*. Sie krystallisiert in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 217°.

0,1266 g Subst.: 0,3187 g CO_2, 0,0711 g H_2O. — 0,1136 g Subst.: 7,7 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{21}H_{22}O_4N_2$	Ber. C 68,83	H 6,04	N 7,65
	Gef. „ 68,85	„ 6,28	„ 7,72.

Chlorhydrat. Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die alkoholische Suspension des bicyclischen Produktes löst dieses sich auf. Beim Eindunsten im Exsiccator über Natronkalk unter gewöhnlichem Druck scheidet das Chlorhydrat sich in Gestalt gelber Nadeln ab.

0,0914 g Subst.: 0,0322 g AgCl.

$C_{21}H_{22}O_4N_2$, HCl	Ber. Cl 8,80	Gef. Cl 8,72.

d) C_6H_5NCO-Verbindungen des γ-Isobutyl-pyridon-methids.

Bei Verwendung von Hexan als Lösungsmittel schied sich die *additionelle Verbindung* aus je einem Mol der Komponenten in Gestalt braun-

Digitized by Google

glänzender Krystalle vom Schmelzp. 117/19° ab. Da die Substanz als Rohprodukt verbrannt werden mußte, lieferten die Analysen nur Näherungswerte.

0,1349 g Subst.: 0,3414 g CO_2, 0,0944 g H_2O.

$C_{25}H_{22}O_5N_2$	Ber. C 68,15	H 7,33
	Gef. „ 69,04	„ 7,83.

Wurde der Körper mit wenig Methylalkohol übergossen, so löste er sich zunächst spielend leicht auf, nach einigen Augenblicken aber erstarrte die Lösung zu einem Brei dicker gelber Krystalle, die nur durch Erhitzen mit einer großen Menge dieses Mittels wieder in Lösung gebracht werden konnte. Beim Erkalten krystallisierten gelbe Nadeln aus, deren Schmelzpunkt nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 227/28° lag. Durch die Analysen erwiesen sie sich als das *bicyclische Produkt* (XXVI d).

21,140 mg Subst.: 53,820 mg CO_2, 12,994 mg H_2O. — 6,840 mg Subst.: 0,455 ccm N (17°, 720 mm).

$C_{23}H_{20}O_4N_2$	Ber. C 70,02	H 6,65	N 7,11
	Gef. „ 69,46	„ 6,88	„ 7,30.

Mit verdünnter kochender Salzsäure bildet es ein beständiges *Chlorhydrat.*

0,1170 g Subst.: 0,0380 g AgCl.

$C_{23}H_{20}O_4N_2$, HCl Ber. Cl 8,23 Gef. Cl 8,04.

Läßt man Phenylisocyanat statt in Hexan, in absolutem Äther auf das Pyridon-methid einwirken, so führt die unter geringer Erwärmung sofort einsetzende Reaktion gleich zu einer alkoholärmeren, bicyclischen Verbindung, die aber mit der soeben beschriebenen nicht identisch, sondern *isomer* ist (XXVII d). Aus Benzol oder Methylalkohol krystallisiert, bildet sie feine, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 161°.

0,1090 g Subst.: 0,2809 g CO_2, 0,0684 g H_2O. — 0,1028 g Subst.: 6,6 ccm N (24°, 761 mm).

$C_{23}H_{20}O_4N_2$	Ber. C 70,02	H 6,65	N 7,11
	Gef. „ 70,30	„ 7,02	„ 7,22.

e) C_6H_5NCO-Verbindung des γ-Furyl-pyridon-methids.

Die additionelle Verbindung (XXV e) bildet nach dem Umkrystallisieren aus Benzol gelb- bis rotbraune Krystallplatten vom Schmelzp. 157/58°.

0,1188 g Subst.: 0,2899 g CO_2, 0,0632 g H_2O. — 0,2008 g Subst.: 11,0 ccm N (20°, 762 mm).

$C_{25}H_{20}O_6N_2$	Ber. C 66,63	H 5,82	N 6,22
	Gef. „ 66,57	„ 5,95	„ 6,29.

Durch kurzes Aufkochen mit Alkohol erfolgt Umwandlung in ziegelrote Nadeln vom Schmelzp. 257/58°.

Digitized by Google

f) C_6H_5NCO-Verbindungen des γ-Methoxyphenyl-pyridon-methids.

Die additionelle Verbindung, aus Essigester in sechsseitigen Tafeln krystallisierend, hat den Schmelzp. 169°.

0,1015 g Subst.: 0,2542 g CO_2, 0,0580 g H_2O. — 0,1812 g Subst.: 8,85 ccm N (18°, 772 mm).

$C_{28}H_{30}O_6N_2$	Ber. C 68,56	H 6,12	N 5,71
	Gef. „ 68,32	„ 6,40	„ 5,74.

Das bicyclische Produkt krystallisiert aus Eisessig nach Zusatz von etwas Wasser in ziegelroten Krystallen vom Schmelzp. 295/300°.

0,1079 g Subst.: 0,2802 g CO_2, 0,0549 g H_2O. — 0,1408 g Subst.: 7,6 ccm N (20°, 774 mm).

$C_{26}H_{24}O_5N_2$	Ber. C 70,76	H 5,41	N 6,31
	Gef. „ 70,84	„ 5,69	„ 6,29.

g) C_6H_5NCO-Verbindung des γ-Nitrophenyl-pyridon-methids.

Additionelle Verbindung. Gelbe Nadeln aus Benzol. Schmelzpunkt 151/52°.

0,1074 g Subst.: 0,2526 g CO_2, 0,0552 g H_2O. — 0,1118 g Subst.: 8,5 ccm N (22°, 752 mm).

$C_{27}H_{27}O_7N_3$	Ber. C 64,16	H 5,35	N 8,32
	Gef. „ 64,16	„ 5,75	„ 8,53.

Bicyclisches Produkt. Aus Eisessig unter Zusatz von Wasser eosinrote Krystalle vom Schmelzp. 283°.

0,1055 g Subst.: 0,2549 g CO_2, 0,0468 g H_2O. — 0,1478 g Subst.: 11,8 ccm N (19°, 756 mm).

$C_{25}H_{21}O_6N_3$	Ber. C 65,35	H 4,58	N 9,15
	Gef. „ 65,90	„ 4,96	„ 9,13.

Digitized by Google

Über die vermeintlichen dimeren Anile alkylierter Glutarsäuren;

von *K. v. Auwers*

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingelaufen am 7. Mai 1925.)

Vor 30 Jahren empfahl ich[1]) zur *Identifizierung kleiner Mengen von Bernsteinsäuren und Glutarsäuren* die Anhydride dieser Substanzen durch aromatische Amine in die betreffenden *substituierten Amidsäuren* und weiter in die zugehörigen *Acylimide* zu verwandeln. Bei der Darstellung derartiger Verbindungen wurde später[2]) beobachtet, daß mitunter aus den *Anil-, Tolil- usw. -säuren alkylierter Glutarsäuren* je nach den Arbeitsbedingungen verschiedene Produkte entstanden, die sich durch ihre Schmelzpunkte, Löslichkeitsverhältnisse und ungleiche Beständigkeit gegen alkoholische Laugen voneinander unterschieden. Da die empirische Zusammensetzung der jeweils zusammengehörigen, oft nebeneinander entstehenden Substanzen die gleiche zu sein schien, wurden die hochschmelzenden und schwerlöslichen Produkte als Dimere der einfachen Anile usw. aufgefaßt. Näher untersucht wurden diese Körper nicht, da dies außerhalb des Rahmens der damaligen Untersuchung lag; auch bin ich später nie wieder auf sie zurückgekommen.

Vor kurzem schrieb mir nun Herr Windaus, dem ich hierfür aufrichtig danke, daß nach neueren analytischen Bestimmungen, die er veranlaßt habe, die *vermeintlichen dimeren Anile* usw. in Wirklichkeit die entsprechenden *Dianilide* seien. Ich habe daraufhin eine Nachprüfung jener alten Angaben vorgenommen und bin, wie von vornherein zu erwarten war, zu demselben Ergebnis wie Herr Windaus gekommen.

Die Möglichkeit, daß die fraglichen Substanzen Dianilide usw. sein könnten, wurde seinerzeit nicht in Betracht gezogen, weil das von 3 Mitarbeitern stammende analytische Material keinen Hinweis dafür bot, wenn auch einzelne Bestimmungen von den für die Anilformeln berechneten Werten etwas mehr als erlaubt abweichen. Das einzelne ist aus der nebenstehenden Zusammenstellung zu ersehen.

Die Angaben über das bei 175° schmelzende *„dimere Anil"* der *α-Methylglutarsäure*[1]) sind von Herrn Windaus nachgeprüft worden. Seinen freundlichen Mitteilungen entnehme ich, daß die gefundenen Werte für N zwischen 9,1 und 9,4 Proc. liegen; auch die Werte für C und H stimmen auf die Formel des *Dianilids*.

„Dimeres p-Tolil" der α Methylglutarsäure.[3]) Ein Präparat, das durch kurzes Kochen der Säure mit p-Toluidin gewonnen wurde, schmolz bei

[1]) A. 285, 226 (1895). [2]) A. 292, 196 (1896).
[3]) A. 292, 212 (1896).

Digitized by Google

Stammsubstanz	Schmelzp. des „dimeren" Derivates		Berechnet für		Gefunden
α-Methylglutarsäure . . .	175—176°		Anil	Dianilid	
		N	6,9	9,5	6,6 %
„	170°		p-Tolil	Di-*p*-tolid	
		N	6,5	8,6	7,1 %
„	166—169°		β-Naphthil	Di-β-naphthid	
		N	5,5	7,1	5,9 %
mal. α,α-Dimethylglutarsäure	233°		p-Tolil	Di-*p*-tolid	
		C	72,7	74,5	73,0 %
		H	7,4	7,8	7,9 %
		N	6,1	8,3	5,7 %
		Molg.	462	338	434
„	199°		α-Naphthil	Di-α-naphthid	
		N	5,2	6,8	4,9 %
„	231—232°		β-Naphthil	Di-β-naphthid	
		N	5,2	6,8	4,8 %

174—175° statt 170°, wie früher angegeben wurde. Der Körper ist das *Di-p-tolid.*

0,0556 g Subst.: 4,0 ccm N (13°, 753 mm).

$C_{30}H_{24}O_2N_2$ Ber. N 8,6 Gef. N 8,4.

„Dimeres β-Naphthil" der α-Methyl-glutarsäure.[1]) Es ist seinerzeit fraglich gelassen worden, ob das damals erhaltene, unscharf bei 166—169° schmelzende Produkt das mono- oder di-mere Naphthil war. In Wirklichkeit war es ein Gemisch von Naphthil und Dinaphthid. Ein Kontrollversuch, bei dem man die zugehörige β-Naphthilsäure kurze Zeit unter gewöhnlichem Druck sieden ließ, lieferte nämlich ein ähnlich unscharf schmelzendes Produkt, das sich durch siedendes Benzol in 2 Bestandteile zerlegen ließ. Der Schmelzpunkt des ungelöst gebliebenen Rückstandes lag nach mehrfachem Auskochen mit Benzol bei 224—225° und konnte durch Umkrystallisieren aus wäßrigem Aceton auf 227—228° gebracht werden. Die Analyse zeigte, daß in ihm das *Di-β-naphthid* vorlag.

0,0651 g Subst.: 4,2 ccm N (13°, 753 mm).

$C_{26}H_{24}O_2N_2$ Ber. N 7,1 Gef. N 7,5.

Denselben Körper erhielt man, als man α-Methylglutarsäure mit überschüssigem β-Naphthylamin einige Zeit kochte.

„Dimeres p-Tolil" der mal. α,α'-Dimethylglutarsäure.[2]) Ein Präparat wurde nach der früheren Vorschrift durch Siedenlassen der zugehörigen

[1]) A. a. O., S. 213. [2]) A. 285, 237 (1895); 292, 201 (1896).

Digitized by Google

p-Tolilsäure im Vakuum erhalten; ein zweites gewann man durch Kochen der Dimethylglutarsäure mit überschüssigem *p*-Toluidin. Der Schmelzpunkt wurde, wie früher, bei 237° gefunden, doch erweichte die Substanz ein wenig vorher. Bei der Analyse erwies sie sich als *Di-p-tolid*, wenn auch die Stickstoffbestimmung wegen der für eine Makroanalyse sehr geringen Substanzmenge etwas zu niedrig ausfiel.

0,0278 g Subst.: 1,85 ccm N (13°, 753 mm.)

$C_{21}H_{26}O_2N_2$ Ber. N 8,3 Gef. N 7,8.

α-Naphthil der mal. α,α'-Dimethylglutarsäure.[1]) Läßt man die zugehörige α-Naphthilsäure einige Minuten unter gewöhnlichem Druck sieden, so entsteht vorwiegend das *Naphthil*, das man nach Behandlung des Rohproduktes mit Ammoniak durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle reinigt. Es bildet kleine Nadeln vom Schmelzp. 204° bis 205°; das früher erhaltene Produkt vom Schmelzp. 199° wird daher auch annähernd reines α-Naphthil gewesen sein.

0,0819 g Subst.: 3,8 ccm N (9°, 756 mm). — 0,0785 g Subst.: 3,4 ccm N (10°, 755 mm).

$C_{17}H_{17}O_2N$ Ber. N 5,2 Gef. N 5,5, 5,5

Di-α-naphthid der mal. α,α'-Dimethylglutarsäure. Als man die Dimethylglutarsäure kurze Zeit mit überschüssigem α-Naphthylamin kochte, bildete sich gleichfalls in der Hauptsache das Naphthil, doch war ihm Di-naphthid beigemengt. Man krystallisierte das Rohprodukt erst mehrfach aus Alkohol um und kochte zum Schluß mit Benzol aus. Auf Zusatz von Petroläther zum benzolischen Filtrat fiel das *Naphthil* aus, das wiederum bei 204—205° schmolz. Der Rückstand, dessen Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 245—246° lag, war — nach Analogien — das *Dinaphthid*; zu einer Makroanalyse reichte die geringe Menge nicht aus.

Das Naphthil und das Dinaphthid ließen sich auch dadurch unterscheiden, daß das erste beim Erwärmen mit alkoholischer Lauge leicht in die Naphthilsäure übergeführt wurde, während das zweite unverändert blieb.

β-Naphthil und *Di-β-naphthid* der *mal. α,α'-Dimethylglutarsäure.*[2]) Die Umsetzung der Dimethylglutarsäure mit β-Naphthylamin verlief in derselben Weise wie mit der α-Base, denn man erhielt gleichfalls stets als Hauptprodukt das *Naphthil* und nur wenig *Dinaphthid*, mochte man die Säure mit einem größeren oder geringeren Überschuß der Base auf höhere oder niedrigere Temperatur längere oder kürzere Zeit kochen. Auch wenn man von der entsprechenden β-Naphthilsäure ausging, änderte sich nichts an dem Ergebnis. Die Rohprodukte zog man zunächst mit Salzsäure und Ammoniak aus und krystallisierte sie dann mehrfach aus Alkohol um. In den zuerst ausfallenden Anteilen reicherte sich das Naphthil an, während das Dinaphthid später ausfiel.

---

[1]) A. 285, 238 (1895). [2]) A. a. O.

Digitized by Google

Um das *Naphthil* rein zu erhalten, nahm man es in heißem Benzol auf, wobei das noch beigemengte Dinaphthid ungelöst blieb, und fällte es mit Petroläther wieder aus. So erhielt man es schließlich in kleinen Blättchen vom konstanten Schmelzp. 168—169°. Von alkoholischem Alkali wird die Substanz weit schwerer aufgespaltet als die isomere α-Verbindung.

0,1033 g Subst.: 5,1 ccm N (14°, 743 mm).

$C_{17}H_{17}O_2N$ Ber. N 5,2 Gef. N 5,6.

Das *Dinaphthid* wurde durch Auskochen mit Benzol von den letzten Resten beigemengten Naphthils befreit und zum Schluß noch einmal aus Alkohol umkrystallisiert. Es zeigte dann den früher für das vermeintliche Naphthil gefundenen Schmelzp. 232°. Leider stand auch von dieser Substanz so wenig zur Verfügung, daß die Makroanalyse nicht scharf stimmte, jedoch ließ die Stickstoffbestimmung keinen Zweifel darüber, daß in dem Körper nicht das Naphthil, sondern das *Dinaphthid* vorlag.

0,0304 g Subst.: 2,0 ccm N (12°, 745 mm).

$C_{27}H_{26}O_2N_2$. Ber. N 6,8 Gef. N 7,6.

Anil und Dianilid der α,α'-Diäthylglutarsäure. Herr Windaus teilte mir mit, daß die bereits bekannte *Anilsäure*[1]) vom Schmelzp. 134° beim Erhitzen eine Substanz vom Schmelzp. 218° liefert, die einer Stickstoffbestimmung zufolge — gef. N 8,4, statt ber. 8,3 — das *Dianilid* der Säure ist. Acetylchlorid verwandelt dagegen die Anilsäure in das bei 79,5° schmelzende *Anil*, das beim Kochen mit Anilin in das Dianilid übergeht.

„Dimeres p-Tolil" der α,α'-Diäthylglutarsäure.[2]) Durch ¼ stündiges Kochen von Diäthylglutarsäure mit überschüssigem p-Toluidin entstand ein Produkt, das auch nach dem Verreiben mit Salzsäure zunächst ölig blieb, jedoch nach einigen Stunden erstarrte. Man nahm die Substanz in Alkohol auf, fällte vorsichtig mit Wasser, verrieb die ausgeschiedenen farblosen Nadeln mit einem Gemisch von Äther und Petroläther, um ölige Beimengungen zu entfernen, und krystallisierte schließlich nochmals aus Alkohol um. Der reine Körper schmolz bei 224—225°; das früher beschriebene Produkt vom Schmelzp. 176—178° ist also vermutlich ein Gemisch von Tolil und Di-tolid gewesen. Von einer Analyse des neuen Präparates wurde seiner geringen Menge wegen abgesehen; der hohe Schmelzpunkt und die Analogie mit dem oben erwähnten Anilinderivat sprachen genügend dafür, daß die Substanz das *Di-p-tolid* ist.

Es wäre an sich erwünscht gewesen, die vorstehenden Notizen durch einige weitere und bessere Analysen ergänzen zu können, doch reichten die vorrätigen Mengen der verschiedenen alkylierten Glutarsäuren für Versuche in größerem Maßstab nicht aus, und nur für diesen Zweck jene Säuren mit einem verhältnismäßig großen Aufwand von Zeit und Material neu darzustellen, schien nicht angebracht. Denn aus den in Göttingen und hier

[1]) A. **292**, 209 (1896).
[2]) A. **292**, 209 (1896).

Digitized by Google

gemachten Beobachtungen ergibt sich vollkommen klar, daß die vermeintlichen dimeren Anile nicht existieren, sondern aus den alkylierten Glutarsäuren Gemische von *Anilen* und *Dianiliden* zu entstehen pflegten, deren Zusammensetzung im wesentlichen durch die Natur der betreffenden Base bedingt erscheint. Denn beim Arbeiten mit Anilin und p-Toluidin erhält man überwiegend die Biderivate, während bei der Einwirkung von α- oder β-Naphthylamin vorzugsweise die substituierten Imide entstehen. Bei den alkylierten *Bernsteinsäuren* herrscht diese zweite Reaktion anscheinend allgemein vor.

Herrn Dr. E. Frese danke ich bestens für die sorgfältige Ausführung der im vorstehenden beschriebenen Versuche.

(Geschlossen am 28. Mai 1925.)

Digitized by Google